



# Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique

Vincent Carreau

## ► To cite this version:

Vincent Carreau. Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : . tel-00547628

**HAL Id: tel-00547628**

**<https://theses.hal.science/tel-00547628>**

Submitted on 16 Dec 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° attribué par la bibliothèque**

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

***Spécialité : « Micro et Nano Electronique »***

préparée au laboratoire Matériaux et Modules Avancés du CEA-Leti-Minatec

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Electronique, Electrotechnique et Traitement du Signal* »

présentée et soutenue publiquement

par

Vincent Carreau

le 27 Novembre 2008

***Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques :  
Application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique***

***DIRECTEUR DE THESE :  
Yves Bréchet***

## **JURY**

Mme.	Brigitte Bacroix	, Présidente du jury
M.	Christophe Detavernier	, Rapporteur
M.	Pascal Paillard	, Rapporteur
M.	Daniel Bellet	, Examineur
M.	Christian Rivero	, Examineur
M.	Yves Bréchet	, Directeur de thèse
M.	Sylvain Maîtrejean	, Co-encadrant
M.	Marc Verdier	, Co-encadrant



## Remerciements

Cette thèse s’est déroulée dans un premier temps au sein du laboratoire Back End du CEA-Leti-Minatec de Grenoble. La fin de la thèse s’est déroulée au sein du laboratoire Matériaux et Modules Avancées. Je tiens à remercier les différents chefs de ces laboratoires, Gérard Passemard et Olivier Demolliens pour le laboratoire Back End et Thierry Billon pour le laboratoire Matériaux et Modules Avancées. Je tiens également à remercier l’Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires qui m’a personnellement financé durant ces trois ans de thèses. Je tiens à remercier le projet européen IST-Pullnano ainsi que le projet ANR CRISTAL au sein desquels se sont déroulés ces travaux.

Je remercie Pascal Paillard et Christophe Detavernier pour leur lecture critique de mes travaux de thèse. Je remercie également Daniel Bellet et Christian Rivero d’avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que Brigitte Bacroix pour avoir présidé ce jury.

Ces travaux ont été menés sous la direction de Yves Bréchet professeur de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, ses remarques ont permis de garder une ligne de conduite tout au long des trois ans qu’a duré cette thèse. De même, Marc Verdier, chargé de recherche au SiMAP, a toujours su se montrer disponible pour toutes mes questions au cours de cette période. Je remercie Sylvain Maîtrejean, ingénieur de recherche au CEA-Leti-Minatec, pour toute l’aide qu’il a pu apporter au quotidien. Ses conseils avisés m’ont permis d’aller au plus loin mes résultats.

Un grand merci aux différentes équipes du CEA-Leti-Minatec pour leurs disponibilités. Sans les équipes de la plateforme technologique, il n’y aurait pas eu d’échantillons disponibles. Aussi, je remercie tout particulièrement l’équipe de dépôt cuivre, Anne Roule, Emmanuel Deronzier, Thierry Morel, Xavier Zucchi, Philippe France, Gilles Romero et Daniel Scévola pour leur disponibilité ainsi que Catherine Charrier successivement responsable de la zone dépôt, puis correspondant technique de la zone dépôt de la plateforme technologique du CEA-Leti-Minatec. Je remercie également le personnel de la cellule interface technologique et plus particulièrement Laurent Vandroux et Maurice Rivoire pour avoir su répondre à mes différentes questions sur les possibilités technologiques au niveau local. Je remercie la cellule planning et plus particulièrement Pierre Perreau, Josiane Dimier et Gilles Icart pour avoir permis et parfois facilité le passage de nos échantillons. Outre les équipes qui ont réalisé les échantillons, je tiens à remercier les équipes de caractérisation, et notamment, les différents membres de la caractérisation « *in line* » à qui j’ai pu avoir à faire, Vincent Delaye, Catherine Carabasse et François Aussenac pour l’imagerie en



microscopie électronique à transmission sur des lignes de cuivre avec des délais courts en et microscopie ionique, ces dernières images ont également été réalisées par Maryline Cordeau, David Bouchu, Mathieu Bernard et Céline Jayet. Les analyses en diffraction des rayons X sur des films de cuivre Sylvie Favier. Je remercie Xavier Fontaine et Marc Veillerot pour les analyses de contamination qu'ils ont réalisées en extraction ionique et en fluorescence X, bien que ces méthodes se sont révélées inefficaces pour analyser la contamination du cuivre, vous avez su rester disponibles. Je remercie également les différentes personnes des équipes de caractérisation physico chimique « *off line* », Jean-Paul Barnes qui a œuvré sur les analyses de contamination en tof-SIMS et Anne Marie Papon, qui a réalisé des analyses en microscopie de transmission sur des films. Un grand merci aussi aux membres du Laboratoire Simulations et Caractérisations et plus particulièrement à Alain Toffoli et Fabienne Alain qui ont réalisé les mesures de résistivité électrique sur les testeurs paramétriques et Jacques Cluzel et Patrick Grosgeorges pour leur accueil et leur aide pour la prise en main des stations sous pointes.

Merci aux différents partenaires du projet ANR CRISTAL qui ont réalisé de nombreuses caractérisations pour ces travaux. Citons, Olivier Thomas, Stéphane Labat et Belkhiri Kaouache de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence à Marseille pour la réalisation des expériences en diffraction X sur les réseaux de lignes ; Cyril Cayron du CEA-Liten à Grenoble, qui était en charge des analyses en EBSD, il est accompagné au CEA-Liten par Olivier Sicardy qui a apporté son expertise en diffraction X et en mécanique ; Marc Legros du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse pour la réalisation d'analyses en microscopie électronique en transmission ; Joel Lepinoux du Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés à Grenoble pour sa disponibilité et ses avis sur la croissance de grain, je lui souhaite un bon courage pour le développement du modèle de simulation qu'il est en train de réaliser ; Philippe Normandon et Olivier Dubreuil de STMicroelectronics à Crolles pour leurs vision industrielle sur les interconnexions métalliques.

Je tiens à remercier l'ensemble du LBE et plus tard L2MA. La bonne humeur ambiante a été un soutien pendant les moments difficiles. De plus, l'accueil y a été exceptionnel, je pense qu'il est rare d'observer autant de pots dans les premiers mois d'une thèse, et ainsi de faire aussi rapidement connaissance avec tout le personnel du laboratoire. En parlant du laboratoire, on ne peut pas échapper aux kikijous, et les foots du mercredi soir.

Que dire du bureau 309 dans lequel j'ai eu la chance d'évoluer. Il est difficile de citer toutes les personnes qui y ont évolué, mais je vais tenter de m'y atteler. Tout d'abord, il sera difficile dans l'avenir de trouver quelqu'un avec les pieds aussi réactifs qu'Olivier (dit Chabal !)... ce sont les risques lorsque l'on aime avoir les jambes tendues. Je reste admiratif de l'hyper activité

de Fanny qui contrastait terriblement avec celle de JC. Enfin, Tifenn et son humeur constante ont été un ravissement les matins mais pas avant une certaine heure que la décence interdit de donner (petite référence à ta soutenance de thèse, désolé pour la blague douteuse). Ce bureau a vu passer de nombreux stagiaire qui ont dû penser que la vie de thésard était belle puisqu'ils ont continué sur cette voie, parmi eux Caroline, qui a bien grandi depuis ses 13 ans, Max « H1, c'est bien, H3, .... », (je te laisserai finir cette citation, *coffee mate*) et plus récemment Julien, et Yoann, chez qui je n'avait pas vu un tel débordement d'activité depuis Alex.

Tout au long de cette thèse, j'ai également eu l'occasion de rencontré les autres thésards du laboratoire qui m'ont rendu le séjour toujours plus agréable, Alex, le bordelais, Karim « l'indien » et Julien « From the side ». Egalement, il y a eu les thésards qui m'ont appris de belles choses, comme des rudiments de roumain avec Mariana ou du bon usage de la chitine avec Sabrina. Parlons également des quelques co-statutaires arrivés avec la fusion de nos deux laboratoires que sont Emeline, Nathalie, Jojo, Benchamin, Vincent, Adrien, Thomas et les autres joueurs de foot.

Venir à Grenoble a été l'occasion de faire de nombreuses rencontres qui m'ont accompagné tout au long de ma thèse. C'est ainsi que j'ai rencontré Nathalie, Sylvain, Audrey, Manu, Gaële, ou encore Franck, Nassim, Delphine, Coralie, Julien, Emilie, Carole et Sébastien et plus récemment Marie qui a su m'accompagner sur les derniers temps avant la soutenance.

Comme tous mes collègues issus du département de génie physique de l'INSA Toulouse, il est temps de s'auto remercier. Alors sans ordre de préférences, une pensée pour les groupies au sens large : le gros Nico, et son futur hypothétique collègue d'un « labo de physique ultime », Ben. Ils auront une personne de choix pour leur faire toute la microscopie dont ils auront besoin en la personne de Florent, pendant que Pierrot fumera des clopes en râlant et en buvant des cafés. Le reste de l'encadrement sera composé du globe-trotter Nono et de Manu et de son grand sens de la direction d'autrui (tout ça pour éviter de tomber dans la citation de sobriquets...). Enfin, pour en finir avec l'INSA, un grand merci à Mathieu (qui devrait parler moins vite pour être compris) pour son soutien précieux et à Pif, *viva gretchen*, pour l'humour douteux qu'il m'a fait apprécier.

Enfin, ma famille m'a supporté jusqu'à présent, et il me paraît important de leur rendre hommage. Mes parents m'ont donné le goût du travail accompli, et mes frères, Sébastien, Guillaume, Romain et Maxime, m'ont appris la patience nécessaire au travail en équipe. Je vais en profiter également pour faire un signe à Emma dont la venue m'a enjoué sur les dernières semaines de rédaction, aussi grand merci à Christelle dont la finesse d'esprit m'a bien amusé à chaque fois que je m'enquerais de son état.



---

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<b>I DE L'IMPORTANCE DE LA MICROSTRUCTURE DU CONDUCTEUR DANS LES LIGNES D'INTERCONNEXIONS.....</b>	<b>5</b>
I.1 MICROELECTRONIQUE.....	7
I.1.1 <i>Vers la miniaturisation des composants.....</i>	7
I.1.2 <i>Interconnexions dans les circuits.....</i>	9
I.1.3 <i>Réalisations technologique d'interconnexions – procédé Damascène.....</i>	11
I.1.4 <i>Métallisations.....</i>	13
I.1.4.a Dépôt de barrières à la diffusion du cuivre.....	13
I.1.4.b Dépôt de cuivre.....	14
I.1.5 <i>Problèmes des lignes étroites.....</i>	16
I.1.5.a Electromigration.....	16
I.1.5.b Accroissement de la résistivité.....	18
I.2 RESISTIVITE D'UN METAL : INFLUENCE DES INTERFACES.....	18
I.2.1 <i>Théorie de l'évolution de la résistivité d'un métal dans les milieux confinés.....</i>	19
I.2.1.a Effet des impuretés sur la résistivité d'un métal massif.....	19
I.2.1.b Accroissement de résistivité sous l'effet de surfaces externes.....	19
I.2.1.c Effet des joints de grains sur la résistivité.....	20
I.2.1.d Résistivité dans les interconnexions de faibles dimensions.....	21
I.2.1.e Cas particulier des macles.....	22
I.2.2 <i>Quantification expérimentale.....</i>	23
I.3 EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES.....	25
I.3.1 <i>La croissance de grain.....</i>	25
I.3.1.a La microstructure d'un métal – définition.....	25
I.3.1.b Evolutions microstructurales dans les matériaux massifs.....	32
I.3.1.c Applications aux films minces et lignes étroites.....	42
I.3.2 <i>Application au cuivre déposé par voie électrochimique.....</i>	47
I.3.2.a Taille de grain et texture après dépôt.....	47
I.3.2.b Contamination.....	47
I.3.2.c <i>Self Annealing.....</i>	48
I.3.2.d Cas du cuivre dans l'architecture Damascène.....	48
I.4 OBJECTIF DE LA THESE.....	50
REFERENCES CHAPITRE 1.....	52

---

## II OUTILS ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....59

II.1 CARACTERISATIONS.....	61
II.1.1 Mesures électriques.....	61
II.1.1.a Mesure de la résistivité dans les motifs étroits.....	61
II.1.1.b Mesure de la résistance électrique de films métalliques.....	63
II.1.2 Caractérisations physico chimiques.....	65
II.1.2.a Observation de la microstructure et mesure de taille de grain.....	65
II.1.2.b Orientation des grains de cuivre.....	71
II.1.2.c Composition de couches métalliques.....	74
II.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	74
II.2.1 Empilement dans les films minces.....	75
II.2.2 Empilement dans les lignes étroites.....	76
II.2.3 Recuits de structures.....	79
II.3 SUIVI DE LA TAILLE DE GRAIN PAR LA RESISTIVITE.....	79
II.4 CONCLUSION.....	83
REFERENCES CHAPITRE 2.....	85

## III CROISSANCES DE GRAINS DANS LES MILIEUX CONFINES EN DIMENSIONS..87

III.1 CROISSANCE DE GRAINS DANS LES FILMS MINCES.....	89
III.1.1 Effets thermiques et géométriques sur la croissance de grain dans les films minces.....	89
III.1.1.a Température de recuit et croissance de grain.....	89
III.1.1.b Effet de l'épaisseur de films minces sur la croissance de grains.....	93
III.1.2 Suivi de la croissance de grain dans un film mince en vieillissement.....	94
III.1.3 Conclusion.....	100
III.2 CROISSANCE DE GRAINS DANS DES LIGNES.....	101
III.2.1 Mise en évidence des effets de la température dans les lignes étroites.....	101
III.2.1.a Expériences réalisées.....	101
III.2.1.b Résultats.....	102
III.2.1.c Discussion – taille des grains dans les lignes.....	114
III.2.2 Caractérisation de l'énergie d'activation dans la croissance de grains dans les lignes étroites.....	117
III.2.2.a Mise en évidence de l'énergie d'activation dans les lignes étroites.....	117
III.2.2.b Résultats et discussion.....	123
III.3 CONCLUSIONS.....	132
REFERENCES CHAPITRE 3.....	134

---

<b>IV INTERACTION CROISSANCE FILMS LIGNES – APPLICATION AU PROCÉDÉ DAMASCÈNE.....</b>	<b>137</b>
IV.1 CROISSANCE DE GRAINS DANS LA STRUCTURE DAMASCÈNE.....	139
IV.2 IDENTIFICATION DE L'EFFET DE LA SUREPAISSEUR.....	141
IV.2.1 Effet de la surépaisseur sur les contaminants dans les lignes de cuivre.....	141
IV.2.2 Effet de la surépaisseur sur l'orientation cristalline dans les lignes.....	143
IV.2.3 Effet de la surépaisseur sur la taille de grains.....	148
IV.2.4 Effet de la surépaisseur sur la morphologie des grains.....	149
IV.2.5 Discussion.....	151
IV.2.6 Evaluation expérimentale de la profondeur d'invasion.....	152
IV.2.6.a Principe de l'analyse.....	153
IV.2.6.b Mise en équation du problème.....	154
IV.2.6.c Evaluation de la profondeur d'invasion au cours d'un recuit à 150 °C.....	155
IV.3 MODÉLISATION DE L'INTERACTION ENTRE LES GRAINS DANS UNE LIGNE ET DANS UN FILM EN CONTACT AU MOMENT DE LEUR CROISSANCE.....	158
IV.3.1 Principe de la modélisation.....	158
IV.3.2 Calcul de la profondeur de l'invasion.....	161
IV.3.3 Corrélation entre le modèle et les observations.....	166
IV.4 CONCLUSION.....	168
REFERENCES CHAPITRE 4.....	170
 <b>CONCLUSION.....</b>	 <b>171</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE ET CONTRIBUTIONS.....</b>	<b>175</b>
<b>TABLE DES ANNEXES.....</b>	<b>177</b>



# Symboles utilisés

Index des principaux symboles utilisés dans le document.

Symbole	Unité	Définition
---------	-------	------------

$\alpha_{GB}$		Constante
$b$	m	vecteur de Burgers
$c$	$m^{-3}$	Concentration de lacunes dans un grain
$c_{eq}$	$m^{-3}$	Concentration de lacunes dans un grain à l'équilibre
$C_{elec}$	F	Capacité
$d_{GB}$	m	taille de grain
$D$		coefficient de diffusion des impuretés pour un mouvement normal à celui-ci
$\Delta a$	m	Excès de volume libre par unité de joint de grain
$e$	C	Charge de l'électron
$E$	$V.m^{-1}$	Champ électrique
$\epsilon_0$	F/m	Permittivité du vide
$\epsilon_R, K$	-	Permittivité relative
$\epsilon$		Déformation
$F_s$		Fraction surfacique de zones d'ancrage
$F_v$		Fraction volumique de Zener
$G$	$J.m^{-3}$	énergie libre
$G$		module de cisaillement
$\gamma_b$	$J.m^{-2}$	Energie spécifique de joint de grain
$h$	m	hauteur d'une ligne d'interconnexion
$h_p$	$kg.m^2.s^{-1}$	Constante de Planck
$j$	$A.m^{-2}$	Densité de courant
$k$	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann
$K$		Constante



$l$	m	longueur d'une interconnexion
$\lambda$	m	libre parcours moyen des électrons dans un matériau massif
$\lambda_{\text{onde}}$	m	Longueur d'onde
$M$	$\text{kg}^{-1}.\text{m}^2.\text{s}$	Mobilité d'un joint de grain
$M_b$	Pa	Module biaxial
$N_V$	$\text{m}^{-3}$	nombre d'atomes par unité de volume
$p$		part des électrons diffusés élastiquement par une surface
$P$	Pa	Pression inter-granulaire
$Q$	J	Energie d'activation de la mobilité de joint de grain
$r_c$	m	Rayon équivalent de zones d'ancrage
$r_{\text{partic}}$	m	Rayon des particules d'ancrage
$R$		probabilité de réflexion d'un électron sur un joint de grain
$R_{\text{elec}}$	$\Omega$	Résistance électrique
$R_{\text{GB}}, r_{\text{GB}}$	m	Rayon de grain moyenne
$\varrho$	$\Omega.\text{m}$	Résistivité d'un matériau mis en forme
$\varrho_0$	$\Omega.\text{m}$	Résistivité d'un matériau qui ne prend pas en compte les effets de confinements
$\varrho_{\text{GB}}$	$\Omega.\text{m}^2$	Résistivité de joint de grain
$\varrho_{\text{disloc}}$	$\text{m}^{-2}$	la densité de dislocations dans un grain
$s$	m	Espacement entre deux lignes successives
$S$	$\text{m}^2$	Section
$S_F$		Surface libre de la surface de Fermi
$\sigma_0$	$\text{S}.\text{m}^{-1}$	Conductivité dans un matériau massif où on néglige l'effet de joint de grain
$\sigma_f$	$\text{S}.\text{m}^{-1}$	Conductivité dans un film mince dans lequel on prend en considération la diffusion sur les surfaces
$\sigma_G$	$\text{S}.\text{m}^{-1}$	Conductivité dans un matériau massif où l'on considère l'effet de joint de grain
$t$	m	épaisseur d'un film mince
$T$	K	Température
$T_f$	K	Température de fusion

---

v	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse d'un joint de grain
V	m <sup>3</sup>	Volume
w	m	largeur d'une ligne d'interconnexion







# Introduction

Les composants électroniques font parti des objets les plus présents dans notre vie de tous les jours. Cette démocratisation est une des conséquences de la miniaturisation des composants qui a permis d'augmenter les fonctionnalités des circuits sans en augmenter drastiquement le coût unitaire. Or, en réduisant des dimensions, il est possible de modifier les propriétés des matériaux intervenant dans la réalisation de ces composants.

Dans les circuits intégrés, on distingue les composants actifs, les transistors et la partie passive des circuits, les interconnexions. Les transistors permettent de modifier le signal électrique qui les traverse en fonction d'un autre signal. Ces signaux électriques sont transmis par les interconnexions d'un transistor à un autre. Les interconnexions sont composées de lignes métalliques qui sont séparées entre elles par un isolant.

Idéalement, les interconnexions doivent permettre le passage du courant électrique le plus rapidement possible, sans qu'il soit modifié le long de son parcours et sans modifier son environnement, *e.g.* sans générer de chaleur. Ainsi, le métal utilisé dans les lignes doit être peu résistif au passage du courant. De plus, le métal doit présenter une robustesse au phénomène d'électromigration qui réduit la fiabilité des interconnexions. Le choix du métal s'est porté sur le cuivre, qui est très robuste et qui est un des métaux avec l'argent qui a la résistivité électrique la plus faible.

Si le cuivre est utilisé en microélectronique depuis la fin du siècle dernier, il a rapidement été observé que la miniaturisation agit sur ses propriétés. En effet, dans les interconnexions avancées, la résistivité du matériau augmente lorsque les dimensions de la ligne diminuent. On a identifié cet accroissement de la résistivité comme étant la conséquence de trois composantes : la présence d'impuretés dans le métal, les dimensions de la ligne et la structure des grains de cuivre, sa microstructure. Notons que la microstructure du métal influence également la résistance du métal à l'électromigration : le métal y est plus sensible quand ses grains sont plus petits.

Les dimensions des interconnexions sont fixées par la miniaturisation des transistors, et les impuretés présentes dans le métal sont dues au procédé de dépôt. Aussi, pour réduire la hausse de résistivité électrique et la perte de résistance à l'électromigration, il est nécessaire de

maîtriser la microstructure du métal dans les interconnexions de petite taille. C'est dans ce cadre que s'est déroulé ce travail.

Les évolutions de la microstructure dans les métaux de structure sont étudiées depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ces évolutions concernent les modifications de la structure des grains de polycristaux en fonction de traitements divers, et notamment la croissance de grain. Cependant, ces études ne prennent que rarement en compte les effets de surface et de contrainte propres aux films minces et encore plus aux lignes étroites. Dans les interconnexions, la forme du matériau au moment de la croissance de grain est héritée du mode de dépôt utilisé. Elle comprend une ligne étroite avec un surplus de cuivre qui lui est accolé.

Ces travaux présentent l'étude de l'effet du confinement géométrique sur la croissance de grain. Leur finalité est de décrire les mécanismes de croissance de grain dans les interconnexions afin de proposer des solutions pour limiter les effets perniciose de la réduction des dimensions sur la conductivité du métal et sur sa durée de vie.

Le premier chapitre situe le contexte dans lequel cette étude a été réalisée, celui du cuivre dans les interconnexions des circuits intégrés. Nous verrons également dans ce chapitre comment les dimensions des interconnexions influent les performances du métal en terme de conduction et de durée de vie. Puis, les mécanismes d'évolutions microstructurales seront présentés dans les métaux de structure. Ces mécanismes seront précisés dans les milieux de petites dimensions et dans le cuivre utilisé en microélectronique. Ce chapitre se termine par la description des objectifs et de la démarche employée.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de caractérisation électriques et physico chimiques employées. Puis, les différentes étapes de fabrication de nos structures seront détaillées. Nous nous attarderons sur la description des différentes couches des systèmes étudiés et l'architecture du milieu. Dans ce chapitre, une attention particulière sera portée à une méthode de caractérisation de la taille des grains de cuivre basée sur des mesures de résistivité.

Le troisième chapitre correspond à la description des résultats d'analyse des mécanismes de croissance de grain dans des systèmes simples. Ainsi, nous verrons comment la température de recuit et l'épaisseur de films minces influent sur la croissance de leurs grains. Un point portera également sur la croissance de grain de cuivre à température ambiante dans des films minces. Puis, nous nous intéresserons à l'influence des dimensions et de la température sur la croissance de grain dans des lignes étroites.

Le quatrième chapitre porte sur la croissance de grains métalliques dans les structures des interconnexions. Ici, il y a un surplus de cuivre accolé à la ligne. Nous chercherons à comprendre comment le surplus de cuivre agit sur la croissance dans la ligne. Puis, nous proposerons une façon simple de modéliser la croissance de grain dans les interconnexions.

Enfin, nous concluons ces travaux.









# I De l'importance de la microstructure du conducteur dans les lignes des interconnexions

<b>I.1</b>	<b>MICROELECTRONIQUE .....</b>	<b>7</b>
I.1.1	VERS LA MINIATURISATION DES COMPOSANTS .....	7
I.1.2	INTERCONNEXIONS DANS LES CIRCUITS .....	9
I.1.3	REALISATION TECHNOLOGIQUE D'INTERCONNEXIONS - PROCEDE DAMASCENE .....	11
I.1.4	METALLISATIONS.....	13
I.1.4.a	Dépôt de barrière à la diffusion du cuivre.....	13
I.1.4.b	Dépôt de cuivre.....	14
I.1.5	PROBLEMES DES LIGNES ETROITES .....	16
I.1.5.a	Electromigration.....	16
I.1.5.b	Accroissement de résistivité .....	18
<b>I.2</b>	<b>RESISTIVITE D'UN METAL : INFLUENCE DES INTERFACES .....</b>	<b>18</b>
I.2.1	THEORIE DE L'EVOLUTION DE LA RESISTIVITE D'UN METAL DANS LES MILIEUX CONFINES ....	19
I.2.1.a	Effet des impuretés sur la résistivité d'un métal massif.....	19
I.2.1.b	Accroissement de résistivité sous l'effet de surfaces externes .....	19
I.2.1.c	Effet des joints de grains sur la résistivité.....	20
I.2.1.d	Résistivité dans les interconnexions de faibles dimensions .....	21
I.2.1.e	Cas particulier des macles.....	22
I.2.2	QUANTIFICATION EXPERIMENTALE .....	23
<b>I.3</b>	<b>EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES.....</b>	<b>25</b>
I.3.1	LA CROISSANCE DE GRAIN .....	25
I.3.1.a	La microstructure d'un métal - définition.....	25
I.3.1.b	Evolutions microstructurales dans les matériaux massifs.....	32
I.3.1.c	Applications aux films minces et lignes étroites .....	42
I.3.2	APPLICATION AU CUIVRE DEPOSE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE .....	47
I.3.2.a	Taille de grain et texture après dépôt .....	47
I.3.2.b	Contamination.....	47
I.3.2.c	Self annealing.....	48
I.3.2.d	Cas du cuivre dans l'architecture Damascène .....	49
<b>I.4</b>	<b>OBJECTIF DE LA THESE.....</b>	<b>50</b>
	<b>REFERENCES CHAPITRE 1.....</b>	<b>52</b>

Avec la réduction des dimensions dans les circuits intégrés, les effets de la taille sur les performances se font de plus en plus sentir. Ainsi, la microstructure du cuivre a un rôle de plus en plus important dans le fonctionnement des interconnexions de très petites dimensions.

L'objectif de ce chapitre est de présenter en détail l'importance de la microstructure du cuivre pour les prochaines générations de circuits.

Dans une première partie, nous présenterons de façon générale les évolutions des circuits intégrés. Une des propriétés touchées par les évolutions des circuits intégrés est la résistivité du métal des interconnexions. Une deuxième partie portera sur l'évolution de la résistivité dans les milieux de petites dimensions.

La dernière partie cherchera à présenter les mécanismes d'évolutions microstructurales. Après une revue des connaissances générales sur la croissance de grain, nous nous concentrerons sur les mécanismes intervenant dans les milieux confinés à une ou deux dimensions. Pour finir, le cas particulier du cuivre utilisé dans les interconnexions sera traité.

Ce chapitre sera conclu par la présentation des objectifs de la thèse.

## I.1 Microélectronique

### I.1.1 Vers la miniaturisation des composants

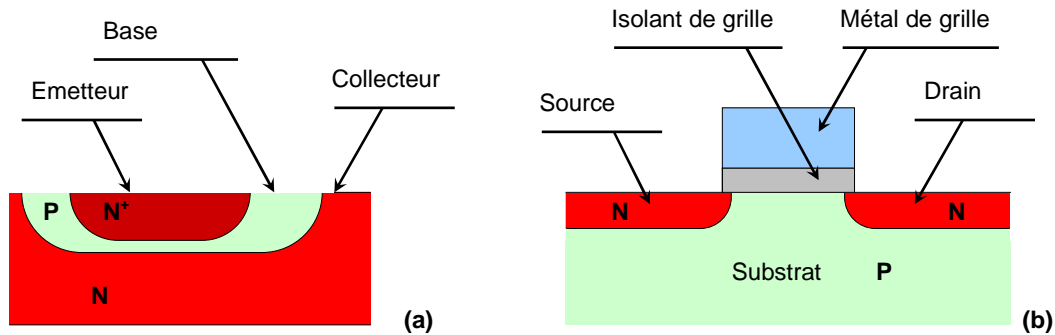


Figure 1. 1 : Schémas en coupe d'un transistor bipolaire NPN (a) et d'un transistor MOS à canal N (b).

De nos jours, les domaines d'application des composants électroniques sont très étendus. C'est ainsi que l'on retrouve des circuits électroniques dans les industries militaires, ménagères, les industries des loisirs, l'automobile etc... Ces circuits pourront être utilisés pour la commande, la conversion d'énergie ou la logique par exemple.

L'origine de la microélectronique remonte aux années 1950 avec la découverte de l'effet transistor par Shockley, Bardeen et Brattain [1, 2]. Un courant traversant une jonction NP polarisée en direct et une jonction PN polarisée en inverse, très proche l'une de l'autre, peut être modulé par la tension appliquée aux bornes de la jonction traversée en inverse (Figure 1. 1-a). Il est alors possible d'obtenir un « interrupteur » intelligent commutable par un signal électrique. Cette découverte a permis le développement de l'électronique solide comme alternative aux tubes électroniques jusqu'alors utilisés. De nos jours, les fonctions logiques sont basées sur l'intégration de transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) dont la faisabilité a été démontrée plus tard, en 1960 [3]. Ce type de transistor doit son nom à l'empilement de matériaux situé au niveau de sa grille : le contact en Metal, l'isolant, initialement en Oxyde de silicium et enfin le substrat Semiconducteur. Ici, la fonction de commutation est assurée par un effet de champ au niveau de la grille ; la tension appliquée entre le métal de grille et le substrat va permettre la création ou non d'un chemin de conduction entre la source et le drain du transistor (Figure 1. 1-b).

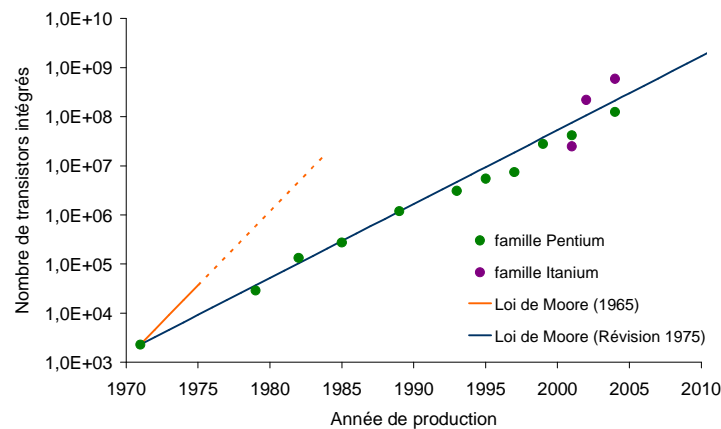


Figure 1. 2 : Comparaison de l'évolution du nombre de transistors intégrés dans les microprocesseurs de la marque Intel depuis 1971 [4] et la loi de Moore.

L'apparition de ces composants électroniques, plus petits et plus fiables que les tubes, est le premier maillon permettant la miniaturisation des circuits. C'est ainsi que Feynman en 1960 dans son célèbre discours « *There's Plenty of Room at the Bottom* » [5] décrit une miniaturisation de tous systèmes jusqu'à un facteur de 25000 et décrit certaines techniques utilisées en microtechnologie. D'une façon plus pragmatique, Gordon Moore a établi une loi empirique sur l'augmentation du nombre de composants dans un circuit intégré en fonction du temps [6]. Le principe de cette loi, connue sous le nom de « loi de Moore », repose sur les avantages essentiellement économiques d'une électronique intégrée par rapport à une électronique conventionnelle basée sur des composants isolés. Elle décrit que le nombre de composants intégrés dans une puce électronique est multiplié par un facteur 2 tous les ans. Cette loi a été révisée en 1975 en une version où le nombre de transistors intégrés dans un microprocesseur double tous les deux ans [7]. D'un point de vue des réalisations, si l'on regarde le nombre de transistors par circuits intégrés pour le fabricant Intel depuis 1971, on s'aperçoit que ce nombre suit bien la révision de la loi de Moore de 1975 (Figure 1. 2).

La loi de Moore est fortement liée aux dimensions des transistors intégrés. Elle ne prend pas directement en compte les considérations géométriques. Cependant, pour diminuer le temps de commutation des transistors MOS, il faut diminuer leur longueur de grille qui correspond à la longueur parcourue par les électrons entre le drain et la source. Cette réduction s'accompagne d'une miniaturisation générale de ces composants. Cela va dans le sens de la loi de Moore, car si la taille des transistors n'avait pas évolué depuis 1971, la taille d'une puce serait environ 400000

fois plus grande de nos jours. Une feuille de route est définie concernant l'évolution des dimensions dans les circuits. Cette référence est établie par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) en partenariat avec de nombreux acteurs de cette industrie (industriels, partenaires académiques et instituts de recherche) pour assurer des avancées dans ce domaine en limitant les risques financiers qui lui sont liés [8]. La longueur de référence dans les circuits logiques, la longueur de grille, fait l'objet d'une attention particulière depuis des années son évolution est programmée. Son suivi par l'ITRS est donné sur la Figure 1. 3.

Le domaine des interconnexions n'échappe pas à ces programmations et à ces évolutions. Ainsi, on va suivre la réduction de la largeur des lignes métalliques dans les circuits. Par exemple, la largeur des lignes métalliques est passée de 230 nm à 59 nm entre 1999 et 2008 [8].



Figure 1. 3 : Evolution de la longueur physique de grille des transistor MOS en production, d'après ITRS

### ***1.1.2 Interconnexions dans les circuits***

Alors que dans un circuit, la partie active qui permet d'obtenir un signal électrique est assurée par les transistors, le signal est transmis entre les différentes fonctions par des interconnexions. Ces interconnexions sont composées d'un réseau de lignes métalliques séparées entre elles par un isolant. Les lignes de deux niveaux devant être connectées sont reliés par des vias. La Figure 1. 4 décrit un empilement de plusieurs niveaux métalliques.



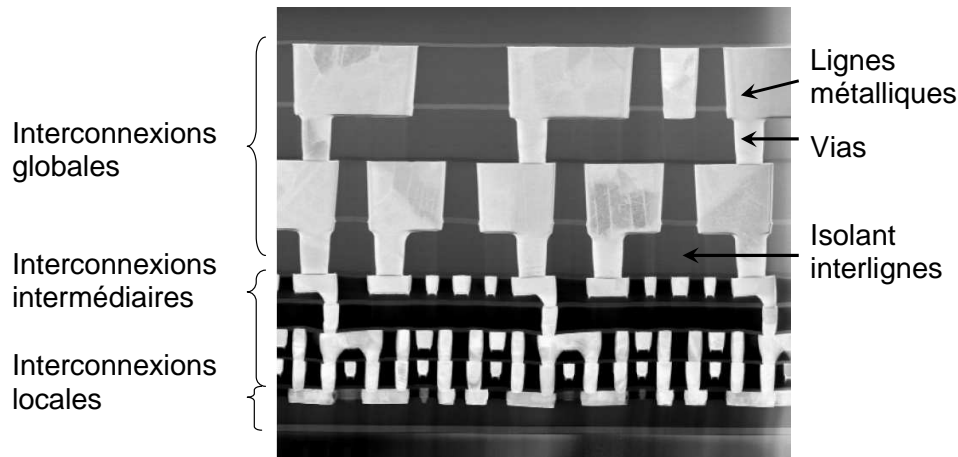


Figure 1. 4 : Image obtenue par microscopie électronique à transmission d'un réseau d'interconnexions [9] sur lequel a été ajouté le descriptif des interconnexions.

Dans le cas de niveaux multiples d'interconnexions, plusieurs familles peuvent être distinguées :

- Les interconnexions locales. Ce sont les premiers niveaux métalliques qui connectent directement les transistors. Ces interconnexions ont les dimensions les plus critiques.
- Les interconnexions intermédiaires. Ce sont généralement les deux ou trois premiers niveaux d'interconnexions. Elles sont généralement assez courtes et permettent de générer des fonctions de base
- Les interconnexions globales. Ce sont les niveaux supérieurs d'interconnexions qui relient les différentes fonctions électroniques entre elles. Ces interconnexions ont des dimensions plus importantes et peuvent traverser la puce sur toute sa longueur.

Idéalement, les interconnexions devraient transmettre un signal sans distorsion, sans consommer de puissance (échauffement...) et sans délai. Ces propriétés ne sont pas atteignables du fait des propriétés des matériaux qui les composent. Ainsi, on est soumis à une chute de tension dans les interconnexions qui peut perturber le passage du signal électrique d'un transistor à un autre. En première approximation, cette chute de tension est proportionnelle à la résistance  $R_{elec}$  de la ligne définie en (1. 1) en fonction de la largeur de ligne  $w$ , de sa hauteur  $h$ , de sa longueur  $l$  et de la résistivité du conducteur utilisé  $\rho$ . De plus, un autre problème est le retard à la montée

du signal électrique dans une interconnexion. En première approximation, cette valeur est proportionnelle au produit  $R_{elec} \times C_{elec}$  de la résistance  $R_{elec}$  d'une ligne et de la capacité  $C_{elec}$  entre deux lignes.

$$R_{elec} = \rho \frac{l}{h * w} \quad (1.1)$$

$$C_{elec} = \varepsilon_0 \varepsilon_R \frac{l * h}{s} \quad (1.2)$$

Les équations (1.1) et (1.2) donnent les dépendances des paramètres  $R_{elec}$  et  $C_{elec}$  avec les dimensions et les propriétés des matériaux utilisés pour un niveau d'interconnexion comprenant deux lignes métalliques adjacentes. Dans ces équations,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_R$  est la permittivité relative du matériau isolant (communément notée  $K$  en microélectronique),  $l$  est la longueur de la ligne,  $h$  la hauteur de la ligne métallique et  $s$  est l'espacement entre les deux lignes contiguës. Du fait de la dépendance de  $R_{elec}$  et  $C_{elec}$  avec les dimensions du système, le retard de transmission dû aux interconnexions s'accroît drastiquement lorsque les systèmes sont réduits. Ce problème est d'autant plus important dans les interconnexions locales et intermédiaires qui ont les plus petites dimensions. C'est pourquoi, à dimension constante, pour réduire ces valeurs, on travaille sur le matériau.

Les matériaux initialement utilisés étaient l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  comme diélectrique interligne et l'aluminium comme métal conducteur. Pour réduire la capacité interligne, des matériaux avec une plus faible permittivité diélectrique relative (ou constante diélectrique) se révèlent intéressants. C'est ainsi qu'apparaissent des matériaux diélectriques poreux à faible constante diélectrique [10]. Ces matériaux, aussi appelés *Low-K*, sont basés sur des structures en  $\text{SiOCH}$  et sont utilisés de nos jours dans l'industrie.

Au niveau du métal, l'aluminium a été remplacé par du cuivre de résistivité moindre ( $1.725 \mu\Omega.\text{cm}$  contre  $2.733 \mu\Omega.\text{cm}$  à 300 K [11]). De plus, les interconnexions à base de cuivre se révèlent être plus intéressantes d'un point de vue de la fiabilité [12].

### ***1.1.3 Réalisation technologique d'interconnexions - procédé Damascène***

Le cuivre est un matériau qu'il est difficile de mettre en forme par des méthodes classiques utilisées en microélectronique. En effet, il n'existe pas d'espèce halogénée de cuivre suffisamment volatile pour permettre sa gravure par des technologies standard. Il est donc intégré d'une autre façon, par le procédé dit « Damascène ».

Ce procédé ne consiste plus à déposer un métal que l'on va mettre en forme, mais à remplir des motifs en place avec ce métal (Figure 1. 5). Dans un premier temps, on dépose le diélectrique interligne sur une surface planarisée (Figure 1. 5-a). Le motif que l'on cherche à réaliser est alors transmis sur le diélectrique dans une résine par un procédé de photolithographie. Le diélectrique est gravé (Figure 1. 5-b). L'étape suivante consiste au dépôt d'une barrière à la diffusion du cuivre dans le diélectrique. Ce dépôt est généralement enchaîné avec le dépôt d'une couche conductrice de cuivre qui va servir de cathode lors de la croissance électrochimique du cuivre (Figure 1. 5-c). Ce dépôt est en suite pratiqué (Figure 1. 5-d). Ce dépôt laisse un surplus de cuivre que l'on appellera dans le reste du document la surépaisseur de cuivre. Les tranchées peuvent être recuites par la suite afin d'obtenir une croissance de grain. Le surplus de cuivre est retiré par une étape de polissage mécano chimique (Figure 1. 5-e). Les différentes couches de métal pouvant se trouver entre deux lignes adjacentes sont alors retirées pour supprimer les risques de fuites de courant. Le cuivre est ensuite encapsulé par une couche diélectrique pouvant servir de barrière à la diffusion pour qu'il ne contamine pas les niveaux supérieurs (Figure 1. 5-f). Ce procédé peut être amélioré pour permettre de réaliser en une seule fois la ligne et le via. Ce procédé, appelé double Damascène, est actuellement intégré dans les lignes de productions industrielles [13, 14].

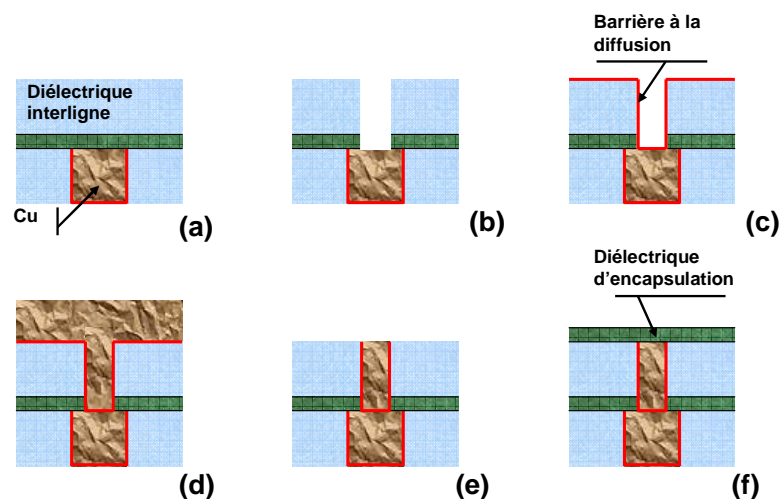


Figure 1. 5 : Descriptif du procédé Damascène en vue en coupe : après le dépôt d'un diélectrique (a), des tranchées sont gravées là où doivent se situer les interconnexions (b). Une barrière de diffusion puis une couche conductrice sont déposées (c) afin de permettre le remplissage des tranchées avec du cuivre par électrochimie (d). Après une étape de recuit, le cuivre superflu est retiré lors d'un polissage mécano-chimique (CMP) (e). Une barrière d'encapsulation du cuivre est alors déposée (f).

### ***I.1.4 Métallisations***

#### **I.1.4.a Dépôt de barrière à la diffusion du cuivre**

En microélectronique, le cuivre est un matériau qui peut être problématique. Tout d'abord, le cuivre est un matériau qui diffuse rapidement dans le diélectrique interligne, ce qui peut causer des courants de fuite entre deux lignes adjacentes. De plus, le cuivre est aussi très mobile dans le silicium avec qui il peut former des siliciures et dans lequel, il est considéré comme un piège à porteurs de charges, *i.e.* il va réduire la conduction dans le silicium.

Il est donc nécessaire d'isoler au maximum le cuivre des autres matériaux. Ainsi, le cuivre est séparé du reste du diélectrique interligne par des barrières à la diffusion. Étant donné la réduction des dimensions, ces barrières doivent être fines. De plus, le cuivre qui sera déposé par la suite doit présenter une bonne adhérence sur ces barrières. Enfin, étant donné la perte de surface de conduction, des barrières conductrices s'avèrent être une alternative intéressante dans le but de réduire la résistivité des lignes d'interconnexions.

Les matériaux choisis pour faire ces barrières sont du nitrure de titane, un empilement de nitrure de tantale, utilisé pour ses propriétés de barrières, et du tantale, utilisé pour l'adhérence du cuivre, ou encore plus récemment du ruthénium encore en étude. Les méthodes de dépôt dépendent de la nature de la barrière à déposer. Le dépôt peut ainsi être fait par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) ou par dépôt par voie physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* – PVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste au dépôt d'un matériau solide sur un substrat à partir de précurseurs gazeux au travers d'une réaction chimique hétérogène. Ce type de dépôt nécessite, en général, une haute température pour activer les réactions chimiques. Ce type de dépôt est généralement conforme, *i.e.* dans les motifs, l'épaisseur déposée est la même quelque soit la géométrie (Figure 1. 6-b).

En microélectronique, on privilégie les métallisations par dépôt PVD. Dans ces dépôts, les atomes d'une source sont vaporisés par un plasma. La mise en contact de ces atomes avec un substrat va conduire au dépôt d'une couche. Le problème de ce type de procédé est qu'il est sous conforme : en présence de motifs, l'épaisseur déposée est plus importante sur le haut des motifs que dans le fond (Figure 1. 6-a). Une amélioration est possible par le procédé iPVD (*ionized Physical Vapor Deposition*), les atomes de la source sont mis sous forme ionique dans un plasma dense. Ces ions sont accélérés vers le substrat pour permettre de remplir les fonds des tranchées.

La réflexion des atomes en fond de ligne permet d'avoir une bonne couverture sur les flancs des tranchées.

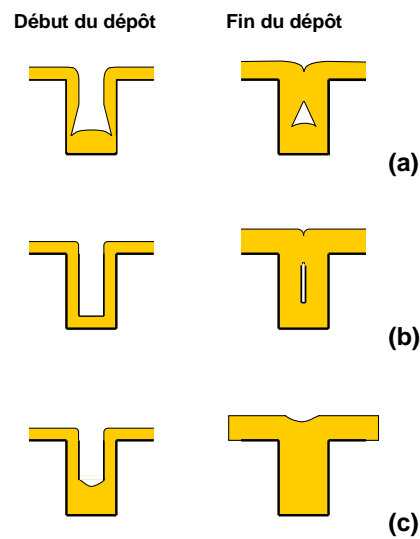


Figure 1. 6 : Types de dépôt métalliques : le dépôt peut être sous conforme (a), conforme (b) ou superconforme (c).

#### I.1.4.b Dépôt de cuivre

Dans les tranchées Damascène, le cuivre déposé est principalement constitué de cuivre déposé par voie électrochimique. Ce type de dépôt par voie électrochimique nécessite un substrat conducteur, il est généralement précédé par le dépôt d'une sous couche conductrice en cuivre.

##### *Dépôt de la sous couche en cuivre*

Le dépôt de la sous-couche de cuivre sert à créer une cathode pour le dépôt électrochimique suivant. De même que le dépôt de la barrière à la diffusion, ce type de dépôt peut se faire par CVD ou par PVD. Il est généralement enchaîné avec le dépôt de la barrière métallique.

##### *Dépôt électrochimique*

Ce type de dépôt consiste à la réduction d'ions métalliques sur notre plaque. Pour cela, on apporte du courant de l'extérieur au système. De plus, pour que le dépôt se fasse, il faut qu'il y ait un passage de courant entre la cathode sur laquelle a lieu la réduction et l'extérieur. La surface du substrat doit donc être conductrice au moment du dépôt. Le dépôt de cuivre électrochimique a lieu sur une sous couche de cuivre.

Afin de permettre le meilleur remplissage possible, le bain électrochimique utilisé pour le dépôt du cuivre est optimisé pour favoriser un remplissage superconforme (*superfill* - Figure 1. 6-c) dans le motif. Des additifs sont ajoutés à l'électrolyte à base de cuivre [15]. Ils sont au nombre de trois :

- Un suppresseur qui agit en présence de chlore [16]. Cette macromolécule s'adsorbe en surface du cuivre. Elle forme un film avec le chlore qui limite l'accès aux ions métalliques sur la cathode et ainsi limite, voire annihile, leur réduction [17]. Un exemple de molécule utilisée comme suppresseur pour le dépôt de cuivre est le polyéthylène glycol (PEG) [16, 18].
- Un accélérateur qui s'adsorbe en compétition avec le suppresseur en surface du cuivre. Là où ces molécules sont adsorbées, le dépôt redevient possible. Cet additif a tendance à se placer plus favorablement dans les motifs [16, 19, 20]. L'accélérateur est une molécule sulfurée dont le SPS (bis-(3-sulfopropyl)-disulfure ( $\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}-_2$ )) est un exemple [16, 18, 19, 20].
- Un nivelant réduit la vitesse de dépôt et s'adsorbe principalement sur les zones à forte densités de courant, sur les protubérances, et dans les zones à forte agitation. De plus, si cette molécule est de forme polymérique à haut poids moléculaire, sa pénétration dans les motifs est limitée et son action inhibitrice se fera principalement en surface. De ce fait, elle a une action planarisante qui réduit la vitesse de dépôt sur les pics et pas dans les creux [21, 22]. Un exemple de nivelant est le JGB (Janus Green B) [23, 24].

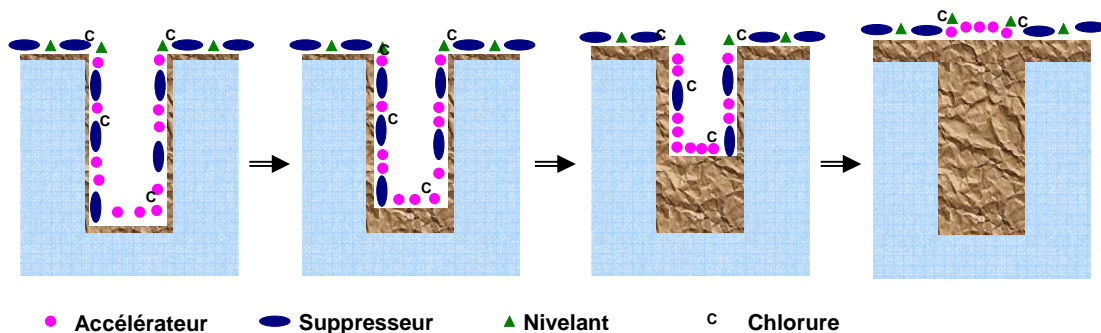


Figure 1. 7 : Description du remplissage superconforme de motifs dans un dépôt électrochimique.

La Figure 1. 7 décrit le mode de remplissage superconforme. Ces additifs s'adsorbent dès la mise en solution du substrat. Ils permettent de favoriser la croissance du cuivre dans le fond de la tranchée. Ainsi, on évite au maximum tout effet de couverture de la ligne et on maximise le remplissage.

### ***1.1.5 Problèmes des lignes étroites***

Avec la réduction des dimensions, deux effets pernicioeux apparaissent au niveau des lignes métalliques des interconnexions : une hausse de la résistivité du métal et une augmentation de la sensibilité à l'électromigration.

#### **1.1.5.a Electromigration**

L'électromigration est le phénomène par lequel les atomes composant la ligne de cuivre diffusent sous l'effet du flux d'électrons. Il va agir sur les interconnexions en fonctionnement. La principale conséquence de ce phénomène est la création de trous dans les lignes électriques entraînant une coupure physique de cette dernière. Ainsi, l'électromigration est un problème de fiabilité qui réduit la durée de vie des interconnexions.

Avec la réduction des dimensions des lignes conductrices dans les circuits, la densité de courant parcourant ces dernières devient de plus en plus élevée. De ce fait, le flux d'électrons parcourant les lignes de cuivre devient critique. Dans la pratique, le flux d'atomes  $J_e$  s'exprime par :

$$J_e = nv_d \quad (1. 3)$$

où  $n$  est la densité atomique et  $v_d$  est la vitesse de dérive. Cette vitesse s'exprime la relation de Nernst-Einstein :

$$v_d = \frac{D_{eff}}{kT} F_e \quad (1. 4)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif d'atomes diffusant dans une ligne métallique et  $F_e$  est la force motrice de l'électromigration,  $F_e = Z^* e j \rho$  ;  $e$  est la valeur absolue de la charge électronique,  $\rho$  est la résistivité de la ligne métallique,  $j$  est la densité de courant, et  $Z^*$  est le nombre de charges effectives apparentes qui représente la force de l'effet d'électromigration. Il est composé d'une part purement électrostatique et d'une part due à l'échange entre les atomes diffusants et les porteurs de charges.

Il existe trois chemins de diffusion ; le matériau lui-même, l'interface entre la ligne de cuivre et la barrière d'encapsulation et les joints de grains dans la ligne. La diffusion se fera principalement par les chemins de diffusion rapide, *i.e.* la diffusion dans le matériau massif avec une haute énergie d'activation est négligeable, et la diffusion dans le matériau se produit principalement aux joints de grains et aux interfaces [25]. On pourra exprimer  $D_{eff}$  en fonction de la fraction atomique dans les joints de grain  $n_{GB}$ , du coefficient de diffusion dans le joint de grain  $D_{GB}$  et de ces valeurs pour les différents interfaces, ligne métallique/barrière métallique et ligne/diélectrique d'encapsulation,  $n_i$  et  $D_i$  :

$$D_{eff} = n_{GB}D_{GB} + \sum n_i D_i \quad (1. 5)$$

où les coefficients de diffusion sont thermiquement activés selon des lois d'Arrhenius. En considérant que les différents interfaces ont une épaisseur effective  $\delta_b$ , on obtient une vitesse de dérive :

$$v_d = \delta_N \frac{1}{h} D_N Z_N * \frac{ej\rho}{kT} + \delta_I \left( \frac{2}{w} + \frac{1}{h} \right) D_I Z_I * \frac{ej\rho}{kT} + \delta_{GB} \frac{1}{d} D_{GB} Z_{GB} * \frac{ej\rho}{kT} \quad (1. 6)$$

$h$ ,  $w$  et  $d$  sont respectivement la hauteur de ligne, la largeur de ligne et la taille de grain. Aux indices N, I et GB correspondent respectivement l'interface cuivre/barrière métallique, cuivre/diélectrique d'encapsulation et joint de grain du cuivre. L'importance de la migration le long de la barrière métallique peut être négligée [25], on aura alors la vitesse de dérive qui s'exprimera :

$$v_d = \delta_N \frac{1}{h} D_N Z_N * \frac{ej\rho}{kT} + \delta_{GB} \frac{1}{d} D_{GB} Z_{GB} * \frac{ej\rho}{kT} \quad (1. 7)$$

L'importance relative de ces chemins varie avec les dimensions de la ligne : alors que pour les lignes larges, les diffusions se produisent essentiellement sur les flancs des lignes, pour les lignes très étroites les deux phénomènes interviennent autant l'un que l'autre [26].

Afin de limiter ce phénomène, il convient de réduire les chemins de diffusion des atomes de cuivre dans la ligne en fonctionnement. Ainsi, pour limiter les diffusions sur l'interface cuivre – barrière d'encapsulation, des barrières métalliques auto-positionnées à base d'alliages ternaires ont été introduites [27, 28, 29]. Par contre, pour limiter les diffusions le long des joints de grain, il convient de limiter le nombre de joints de grain présents dans la section d'une ligne.



### I.1.5.b Accroissement de résistivité

Lorsque les dimensions des interconnexions deviennent de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons dans un matériau, il apparaît des effets de confinements des électrons qui ont tendance à accroître la résistivité de ce matériau. Dans le cuivre, le libre parcours moyen électronique à température ambiante est de l'ordre de 40 nm. Si le phénomène est connu depuis le début du siècle dernier, l'impact de cette hausse de résistivité sur les interconnexions de cuivre a été étudiée pour la première fois par Chen et Gardner en 1998 [30].

Cette élévation est principalement due à un effet de joint de grain et un effet de flancs de lignes (Figure 1. 8). L'importance de ce phénomène a fait de sa réduction une des priorités technologiques reconnues par l'ITRS [8]. L'analyse de ce phénomène est détaillée dans la partie suivante.

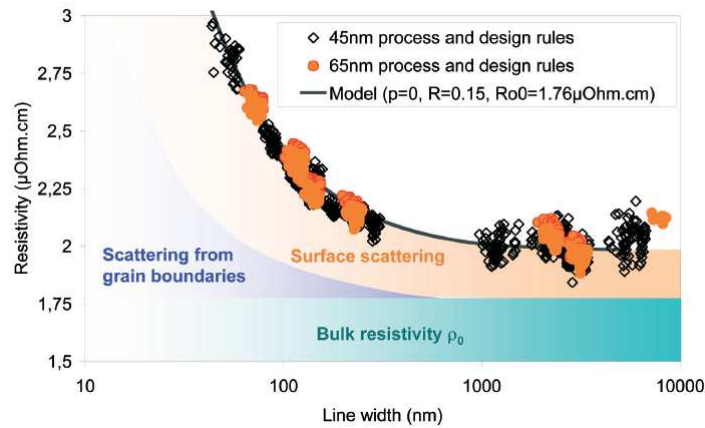


Figure 1. 8 : Résistivité en fonction de la largeur de motif pour des lignes de cuivre de 145 nm de haut. Les deux causes de l'élévation sont montrées [31].

## I.2 Résistivité d'un métal : influence des interfaces

La résistivité électrique d'un matériau  $\rho$  représente la capacité de ce matériau à limiter le passage d'un courant sous l'effet d'une tension. C'est le rapport entre le champ électrique dans un matériau  $E$  et le flux de charge qu'il génère  $j$ . On peut l'écrire :

$$\rho = \frac{E}{j} \quad (1. 8)$$

La résistivité est une propriété intrinsèque d'un matériau massif, mais pour les matériaux de faibles dimensions, lorsque ces dernières sont de l'ordre du libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif, cette propriété évolue.

## ***1.2.1 Théorie de l'évolution de la résistivité d'un métal dans les milieux confinés***

### **1.2.1.a Effet des impuretés sur la résistivité d'un métal massif**

La résistivité d'un matériau massif est composée de plusieurs contributions selon la loi de Matthiessen. Cette loi donne la relation entre temps de relaxation dans un matériau massif  $\tau_{\text{massif}}$  sous l'influence du temps de relaxation dû aux interactions électrons - phonons  $\tau_{\text{phonons}}$  et du temps de relaxation dû aux interactions électrons – impuretés  $\tau_{\text{impuretés}}$  :

$$\frac{1}{\tau_{\text{massif}}} = \frac{1}{\tau_{\text{phonon}}} + \frac{1}{\tau_{\text{impuretés}}} \quad (1.9)$$

En considérant que la résistivité dans un matériau est inversement proportionnelle au temps de relaxation des électrons dans le métal, on obtient que la résistivité d'un matériau massif est la somme de contributions :

$$\rho_{\text{massif}} = \rho_{\text{phonon}} + \rho_{\text{impuretés}} \quad (1.10)$$

Concernant les interactions avec les impuretés, le temps de relaxation  $\tau_{\text{impuretés}}$  est lié à la section efficace de résistivité  $A$  de l'impureté  $i$  et à la concentration  $n_i$  par unité de volume [32] :

$$\tau_{\text{impuretés } i} = \frac{1}{v_f A n_i} \quad (1.11)$$

où  $v_f$  est la vitesse de Fermi. Soit  $n$  le nombre d'atomes par unité de volume du conducteur, on définit la résistivité spécifique  $\rho_i$  pour des électrons de masse  $m$  par :

$$\rho_i = \frac{n}{n_0} \frac{m v_f A}{e^2} \quad (1.12)$$

Si on considère la fraction atomique d'impureté  $N_i$ , on obtient, à partir de (1.10) et de (1.12), la résistivité due à l'impureté  $i$ ,  $\rho_{\text{impureté } i}$  :

$$\rho_{\text{impureté } i} = N_i \rho_i \quad (1.13)$$

On remarque que la résistivité due aux impuretés est indépendante de la température.

### **1.2.1.b Accroissement de résistivité sous l'effet de surfaces externes**

L'élévation de résistance électrique dans les films minces est un phénomène connu depuis plus d'un siècle. Tout d'abord, ce phénomène a été mis en avant expérimentalement. Citons par exemple I. Stone en 1898 [33] qui a vu une élévation du rapport entre la résistance mesurée et la

résistance théorique pour des films d'argent dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Une première approche théorique de cette élévation de résistivité que fait J.J. Thomson en 1901 [34] la relie à une diminution du libre parcours moyen des porteurs de charges dans le matériau.

En 1934, K. Fuchs [35] a étudié de façon plus théorique la conductivité dans des films métalliques de faible épaisseur en introduisant des conditions aux limites sur les surfaces du film. Son calcul a été repris et complété en 1952 par E.H. Sondheimer [36]. Pour cela, il a introduit un terme de collision électronique sur les surfaces de films métalliques lors de la résolution de l'équation de Boltzmann. Le terme  $p$  est introduit, il correspond à la part des électrons diffusés élastiquement par la surface. Il a une valeur comprise entre 0 et 1. Une valeur de  $p$  proche de 1 correspond à une réflexion totale des électrons et donc à une absence d'effet de surface sur la conduction. A l'inverse, quand le paramètre  $p$  est proche de 0, les parois externes du film sont plus diffuses ce qui conduit à un fort accroissement de la résistivité. Il arrive à une formulation de la conductivité dans les films  $\sigma_f$  fonction de la conductivité du métal massif  $\sigma_0$ , du libre parcours moyen dans le matériau massif  $\lambda$  et de l'épaisseur de film  $a$  :

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2} \frac{\lambda}{a} (1-p) \int_0^\infty \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{a}{\lambda} t\right)}{1 - p \exp\left(-\frac{a}{\lambda} t\right)} dt \quad (1.14)$$

Ce qui donne les cas extrêmes suivants :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_f} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda}{a} (1-p) \quad a \gg \lambda \quad (1.15)$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_f} = \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{\lambda}{a \times \text{Log}\left(\frac{\lambda}{a}\right)} \quad a \ll \lambda \quad (1.16)$$

Pendant longtemps, les films ont été étudiés en utilisant simplement cette loi. Elle néglige d'autres paramètres importants. Ainsi, les joints de grains sont aussi des interfaces que les électrons peuvent rencontrer lors de leur parcours dans le matériau.

### I.2.1.c Effet des joints de grains sur la résistivité

Les effets de joints de grains ont été introduits plus tard par A.F. Mayadas et M. Shatzkes [37]. Ils considèrent que lorsqu'un électron parcourt le cristal, il va rencontrer des barrières de potentiel, les joints de grains. Ces barrières de potentiel vont perturber les électrons qui vont avoir une probabilité d'absorption sur ces barrières  $R$  comprise entre 0 et 1. L'accroissement de

résistivité sous l'effet de la présence de joints de grains est maximum quand la réflexion des électrons sur les joints de grains est totale, soit une valeur de  $R$  à 1. En considérant les hypothèses suivantes :

- La distribution de taille de grain suit une loi log normale avec une moyenne  $d_{GB}$ .
- On se place dans le cadre de la résolution de l'équation de Boltzmann.

On obtient alors l'expression suivante :

$$\frac{\sigma_G}{\sigma_0} = 3 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \text{Ln} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (1.17)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_{GB}} \frac{R}{1-R} \quad (1.18)$$

Dans ces équations,  $\sigma_G$  est la conductivité en présence de joints de grain et  $\sigma_0$  la conductivité en absence de joints de grains.  $\lambda$  est le libre parcours moyen en absence de joint de grains.

#### I.2.1.d Résistivité dans les interconnexions de faibles dimensions

Dans les interconnexions nanométriques, les deux effets précédemment cités vont intervenir. Il convient de calculer la résistivité en regroupant ces deux aspects. Ce travail a été notamment réalisé par Steinhögl *et al* [38]. et Guillaumond *et al*. [39]. Steinhögl propose une approximation des équations qui devient :

$$\rho = \rho_0 \left[ \frac{1}{1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \text{Ln} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right)} + 0.45 \times \lambda \times (1-p) \times \left( \frac{1}{w} + \frac{1}{h} \right) \right] \quad (1.19)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_{GB}} \frac{R}{1-R} \quad (1.20)$$

Dans ces équations,  $\rho$  est la résistivité du matériau dans l'interconnexion considérée,  $\rho_0$  est la résistivité du matériau massif où il n'y a pas d'effets de joints de grains.  $w$  est la largeur de la ligne d'interconnexion et  $h$  est sa hauteur.

L'équation (1. 19) peut également s'écrire selon un autre modèle qui fait intervenir directement les différentes contributions à la résistivité [40] :

$$\rho = \rho_0 + 1.409 \times \rho_0 \times \alpha + 0.45 \times \lambda \times \rho_0 \times (1 - p) \times \left( \frac{1}{w} + \frac{1}{h} \right) \quad (1. 21)$$

Pour un matériau donné, la relation suivante est vérifiée :

$$\rho_0 \lambda = \frac{12\pi^3 \hbar}{e^2 S_F} \quad (1. 22)$$

où  $e$  est la charge de l'électron et  $S_F$  est la surface équatoriale de la surface de Fermi. Le produit entre la résistivité et le libre parcours moyen est donc une constante dépendant du matériau. Pour le cuivre, cette constante vaut  $6.6 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$  [37] que nous appellerons  $K$ . Avec (1. 18) et (1. 22), l'équation (1. 21) peut donc se réécrire :

$$\rho = \rho_0 + 1.409 \times \frac{K}{d_{GB}} \frac{R}{1 - R} + 0.45 \times K \times (1 - p) \times \left( \frac{1}{w} + \frac{1}{h} \right) \quad (1. 23)$$

Dans l'équation (1. 23), le premier terme de la résistivité ne considère que le matériau massif et les effets d'impuretés sans les contributions des flancs de lignes et des joints de grains. Le deuxième terme ne prend en compte que l'apport des joints de grains à la résistivité, il est inversement proportionnel à la taille de grain. Dans le dernier terme, il n'y a que les diffusions sur les flancs de lignes qui interviennent.

### I.2.1.e Cas particulier des macles

Les joints de macles, en tant que défauts d'empilement, ont tendance à faire diffuser les électrons. Plusieurs études traitent de la résistivité des macles [41, 42]. Elle est considérée comme une résistance en série qui vient s'ajouter localement à l'emplacement du défaut. Cette résistivité est mesurée par l'extraction de la résistivité d'un matériau dans une zone contenant un joint de grain dans un bicristal. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 1. 9. La résistivité est mesurée entre différents points de l'échantillon. Si  $S$  est la section de l'échantillon et  $V$  le volume situé entre les sondes 2 et 3, la résistivité de joint de grains  $\rho_{GB}$ , exprimée en  $\Omega \cdot \text{m}^2$ , est donnée par la relation :

$$\rho_{2-3} - \frac{\rho_{1-2} + \rho_{3-4}}{2} = \rho_{GB} \frac{S}{V} \quad (1. 24)$$

Les mesures de résistivité de joint de grains dans du cuivre sont très dispersées : cette valeur est située dans la gamme  $0,15$  à  $5,5 \times 10^{-16} \Omega \cdot \text{m}^2$  [41, 42]. De plus, il apparaît que plus un

joint de grains est désorienté, plus sa résistivité est élevée [42]. Dans le cas particulier des joints de macles,  $\rho_{GB}$  est minimal à  $0,15 \times 10^{-16} \Omega.m^2$ . Ces résultats étaient interprétés en des termes de diffusion électronique par des cœurs de dislocations unitaires par lesquelles les différents joints de grain seraient modélisés. Ainsi, les macles représentant un volume libre moindre par rapport aux autres joints de grain contiendraient une densité de dislocations plus faible, selon ce modèle, et par conséquent diffuseraient moins les électrons.

Toutefois, ces résultats, donnés pour un matériau pur, ne semblent pas s'étendre aux cas où il y a des impuretés. Dans ce cas, une ségrégation des impuretés présentes dans le matériau est possible au niveau des joints de macles ce qui tendrait à augmenter la résistivité mesurée. Dans ces conditions, les joints de macles auraient une contribution non - négligeable à la conduction électrique [42].

De plus, cette analyse, basée sur des résistances en séries, est différente de la précédente issue d'une approche semi-classique qui est basée sur des effets de confinements électroniques [37]. A notre connaissance, il n'y a pas de relation directe qui a été établie entre la résistivité d'un joint de grains mesurée ainsi et le paramètre de diffusion électronique.

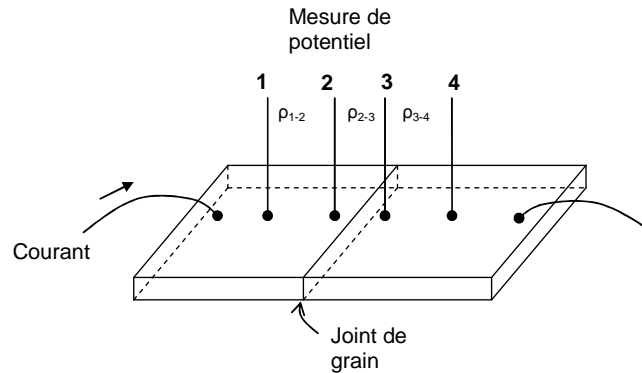


Figure 1. 9 : Montage utilisé pour la mesure de la résistivité de joint de grain, d'après Nakamichi [42].

## I.2.2 Quantification expérimentale

D'une façon générale, l'élévation de résistivité dans les interconnexions est un phénomène observé depuis longtemps [31, 39, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Il n'existe pas de détermination théorique des paramètres  $R$ ,  $p$  et  $\rho_0$ . Ces valeurs sont obtenues par corrélation du modèle théorique de l'équation (1. 19) à des mesures expérimentales. Plusieurs études donnent des valeurs de ces paramètres (Table 1. 1). Les différences qui apparaissent au niveau des valeurs

des paramètres extraites peuvent être imputées à la méthode d'extraction : si on ne considère que des géométries simples, il est possible que plusieurs ensembles de paramètres correspondent pour modéliser la résistivité [51]. Dans ce cas, des expériences dédiées doivent être appliquées. On peut, par exemple, isoler dans un premier temps la valeur de  $p$  en utilisant plusieurs hauteurs de lignes. On cherchera alors à déterminer les autres paramètres.

De plus, les valeurs de  $R$  obtenues vont dépendre de la méthode employée pour la mesure de taille de grain [40]. Par exemple, une étude de Kitada *et al.* donne une valeur de  $R$  de 0,43 [52]. Cette étude se base sur les travaux de Nakamichi [42] et ignore les macles dans son comptage. Dans ce cas, la taille de grain trouvée est plus importante que si on considère que les macles peuvent réfléchir les électrons. Pour retranscrire le même effet en termes de résistivité, pour des grains plus grands, ils doivent être plus réfléchissants.

Matériau	$p$	$R$	$\rho_0$ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	Référence
Cu massif		0,24		Mayadas <i>et al.</i> [37]
Cu, film mince	1	0,6		Wu <i>et al.</i> [45]
Cu PVD 50 nm		0,3		Kuan <i>et al.</i> [53]
Cu PVD, film	0,12	0,3		Rossnagel <i>et al.</i> [44]
Cu CVD 100 nm		0,6-0,8		Ramaswamy <i>et al.</i> [54]
Cu, lignes de différentes hauteurs	0,5 $\pm$ 0,2	0,27 $\pm$ 0,15	2,05 $\pm$ 0,03	Steinholg <i>et al.</i> [43]
	0,33 $\pm$ 0,3	0,19 $\pm$ 0,08	2,06 $\pm$ 0,03	
	0,40 $\pm$ 0,35	0,19 $\pm$ 0,12	2,00 $\pm$ 0,03	
Cu, lignes	0,2	0,43	1,75 $\pm$ 0,02	Guillaumond <i>et al.</i> [39]
Cu, lignes	0,5	0,3	1,93	Solomentesev <i>et al.</i> [55]
Cu, lignes	0,6	0,5	1,8	Lee <i>et al.</i> [56]
Cu, lignes	0	1	1,75	Alers <i>et al.</i> [57]
Cu lignes	0	0,43	1,68	Kitada <i>et al.</i> [52]
Ag, lignes	0	0,3	1,6	Josell <i>et al.</i> [58]
Ag, lignes		0,9		Durkan <i>et al.</i> [59]
Au, joint de grain seul		0,9		Durkan <i>et al.</i> [60]

**Table 1. 1 : Récapitulatif de différentes valeurs des paramètres  $\rho_0$ ,  $p$  et  $R$  dans la littérature.**

Les résultats les plus probants donnent une valeur de  $R$  comprise entre 0,2 et 0,5. Il apparaît alors que les joints de grains constituent une part importante dans l'élévation de la résistivité dans les milieux de petite dimension. Il est donc intéressant d'étudier le mode de croissance de ces grains dans les milieux de petites dimensions. C'est l'objectif de la partie suivante.

## I.3 Evolutions microstructurales

Le terme d'évolution microstructurale indique les modifications d'un matériau à une petite échelle. Ces changements, mentionnés pour la première fois dans le zinc par Kalisher en 1881 [61], sont liés à l'arrangement atomique du dit matériau. C'est sur ce type d'observations que s'est bâtie la métallurgie moderne depuis deux siècles.

### *I.3.1 La croissance de grain*

De nombreux travaux traitent des modifications structurales dans les matériaux de structures. On peut notamment citer l'ouvrage de F.J. Humphreys et M. Hatherly, « Recrystallization and related Annealing Phenomena » [62]. Il est utilisé comme référence tout au long de cette partie.

#### **I.3.1.a La microstructure d'un métal - définition**

Le terme de microstructure, dans un métal pur polycristallin, fait référence aux domaines monocristallins qui le compose, les grains, les joints de grains qui les séparent et la façon dont ils sont organisés entre eux.

#### ***Les joints de grains***

Un joint de grains est un défaut à deux dimensions séparant deux domaines monocristallins. Ils sont définis par plusieurs caractéristiques (Figure 1. 10) :

- une orientation, ou « inclinaison » par rapport à un des grains (deux degrés de liberté)
- la rotation minimale, ou « désorientation » que doit subir un grain pour être en concordance avec l'autre. (trois degrés de liberté)



Généralement, seule la désorientation entre les deux grains de part et d'autre du joint est prise en compte. Ce paramètre semble être essentiel pour connaître les phénomènes intervenant au cours de la recristallisation. Cette désorientation est utilisée pour établir une classification.

On définit ainsi deux types de joints de grains selon la désorientation qu'il y a entre les deux grains mis en jeux. On admet l'existence d'un angle critique qui sépare ces deux catégories. Sa valeur, quelque peu arbitraire, semble empiriquement comprise entre 10 ° et 15 °. On retrouve donc les joints de grains faiblement désorientés (*Low Angle Grain Boundaries* – LAGB) et les joints de grains fortement désorientés (*High Angle Grain Boundaries* – HAGB).

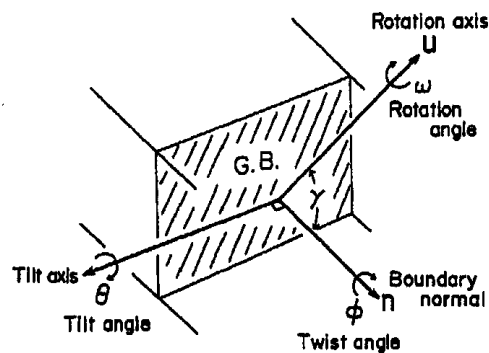


Figure 1. 10 : Différents paramètres qui permettent la description d'un joint de grain. Les directions  $u$  sont communes aux deux grains, les directions  $n$  sont normales au plan du joint de grain. Il y a un angle  $\gamma$  entre ces deux directions, et l'angle de rotation est  $\omega$ .

### Joints de grains faiblement désorientés

Lorsque la désorientation entre les deux grains situés de part et d'autre du joint est inférieure à l'angle critique, on dit que le joint de grains représente une faible désorientation. Dans le cas d'un joint de flexion correspondant à un axe de rotation inclu dans son plan, ce type de joint de grains peut être représenté par une succession de dislocations coins perpendiculaires au plan de glissement selon la Figure 1. 11. Dans ce cas, la distance entre deux dislocations successives est  $h$  et le vecteur de Burgers de ces dislocations est  $b$ . Alors, l'angle de tilt du joint de grains est le rapport entre ces deux grandeurs :

$$\theta \approx \frac{b}{h} \quad (1. 25)$$

L'apparition de ces joints de grains a lieu lors de l'élaboration d'un métal [62].

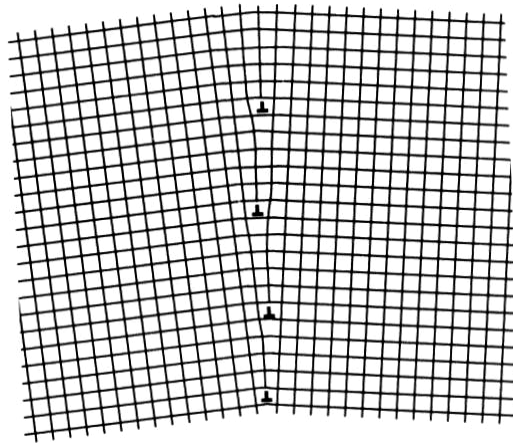


Figure 1.11 : Figure symétrique d'un joint de grain de faible désorientation [62]

### Jointes de grains fortement désorientés

Contrairement aux LAGB, le modèle du joint de grain composé de dislocations unitaires n'est plus valable pour ces joints de grains de forte désorientation (supérieure à  $15^\circ$ ). Ces joints sont représentés d'une autre façon. On considère les deux réseaux cristallins superposés, mais désorientés l'un par rapport à l'autre, dans le joint de grains, les sites atomiques occupés sont les sites communs aux deux réseaux. On note  $\Sigma$  l'inverse du rapport du nombre de communs sur le nombre total de sites, alors que pour les LAGB,  $\Sigma$  est proche de 1, pour les HAGB,  $\Sigma$  est très grand.

L'apparition de ces joints de grain a lieu lors de la recristallisation et des croissances de grain [62] comme il sera vu dans le chapitre suivant.

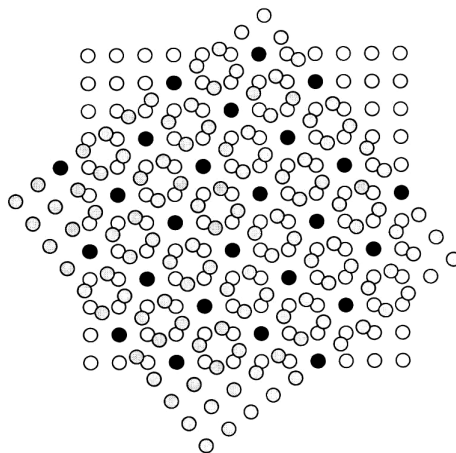


Figure 1.12 : Exemple de joint de grain d'angle élevé où  $\Sigma=3$  [62]

### Mise en mouvement de joints de grain

Un joint de grain va être mis en mouvement sous l'effet de la pression intergranulaire entre deux grains adjacents A et B (Figure 1. 13). La vitesse de déplacement des joints de grains suit une loi du type [62] :

$$v = M \times P \quad (1. 26)$$

Où  $v$  est la vitesse du joint de grains,  $M$  sa mobilité et  $P$  est la pression intergranulaire. La pression intergranulaire peut s'exprimer à l'aide des relations suivantes [62] :

$$P = -\frac{1}{a} \frac{dG}{dX} = G^A - G^B = \Delta G \quad (1. 27)$$

avec  $a$  surface du joint de grain,  $G^A$  énergie libre dans la zone A et  $G^B$  énergie libre dans la zone B sur la Figure 1. 13.

D'une façon générale,  $P$  est représentatif de la force motrice qui engendre le mouvement du joint de grain, et  $M$  est influencée par la nature du joint de grains.

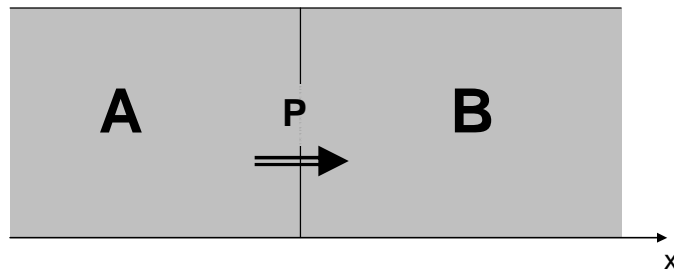


Figure 1. 13 : Pression intergranulaire entre un grain A et un grain B dans un matériau polycristallin

### *La mobilité des joints de grains*

La mobilité des joints de grain est le rapport entre leur vitesse de déplacement et la force motrice qui induit leur mouvement. Cette propriété est fonction du type de joint de grains mis en jeu ainsi que de la composition du matériau.

### Influence du type de joint de grain sur le mode de mobilité

La mobilité des joints de grains est fonction de leur désorientation, Figure 1. 14. Pour les joints de grains faiblement désorientés, cas A sur la Figure 1. 14, la migration du joint de grains

s'explique par la migration des dislocations unitaires qui le composent. Si on considère que la relation (1. 26) s'applique à ce cas, la mobilité est alors inversement proportionnelle à la désorientation entre les deux grains [62].

Lorsque la désorientation est importante, cas B sur la Figure 1. 14, le mécanisme de migration des joints de grain est différent, la migration se fait par sauts atomiques à travers le joint grains. La mobilité suit une loi d'Arrhenius :

$$M = M_0 \times \text{Exp}\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1. 28)$$

où  $M_0$  est le terme pré exponentiel de la loi,  $Q$  est l'énergie d'activation de la mobilité,  $T$  est la température et  $k$  la constante de Boltzmann.  $M_0$  est lié à la fraction d'atomes d'un grain capables de sauter le joint de grains  $A_j$ , à la probabilité qu'il trouve un site propice pour l'accueillir  $A_A$ , à la densité atomique sur le joint de grains  $n$  ainsi qu'à la fréquence de vibration atomique  $\nu$  qui est thermiquement activée selon  $\nu = \nu_0 \times \text{Exp}\left(-\frac{Q}{kT}\right)$  [62].

$$M = A_A \times A_j \times n \times \nu_0 \times \text{Exp}\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1. 29)$$

Dans le cas des désorientations intermédiaires, deux facteurs s'opposent. Tout d'abord, il y a la décroissance de la mobilité avec la désorientation due à l'effet des joints de grains faiblement désorientés. Ensuite, sous l'effet combiné du faible espacement entre les dislocations et de la distance entre la source de lacune et les puits, qui est inversement proportionnelle à la désorientation, la vitesse est plus rapide lorsque la désorientation augmente. Deux cas sont distingués :

- pour les angles de désorientation plutôt élevés, le mouvement de joint de grain serait dominé par le transfert d'atomes sur une distance  $b$ . Le procédé serait analogue à la diffusion atomique sur une distance  $b$ . La mobilité serait alors inversement proportionnelle à  $b$ , *i.e.*  $M$  est proportionnelle à la désorientation (zone C1 sur la Figure 1. 14).
- pour les angles de désorientation plutôt faibles, il est possible que la mobilité décroisse avec la désorientation jusqu'à atteindre un minimum lorsque le second mécanisme de cette zone intermédiaire commence à dominer (zone C2 sur la Figure 1. 14). Les détails de l'évolution de la mobilité dans cette zone sont mal connus.

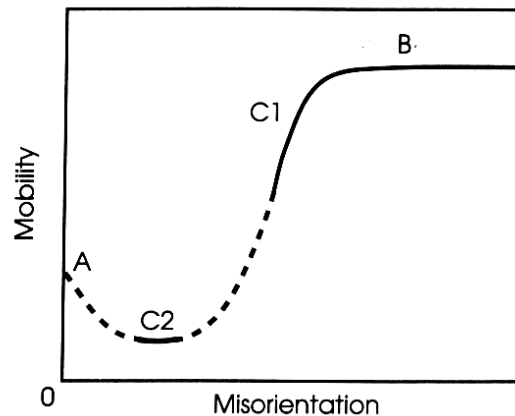


Figure 1. 14 : Représentation qualitative de la mobilité de joints de grain en fonction de leur désorientation [62].

### Influence des impuretés sur la mobilité des joints de grains

La présence d'impuretés dans la matrice d'un polycristal peut jouer sur la mobilité de ses joints de grains. La mobilité de joint de grains peut être réduite sous l'effet du traînage des impuretés, voire annihilée si le joint de grains vient à être ancré.

#### *Traînage des impuretés par un joint de grains en mouvement*

Lorsque qu'un joint de grains est en mouvement dans un matériau contenant des impuretés en solution solide (Figure 1. 15-a), il peut « purifier » le matériau sur son passage. Les impuretés vont s'accumuler sur le joint de grains et il n'y en aura plus là où le joint de grains est passé (Figure 1. 15-b). Le joint de grains va entraîner les impuretés dans son sillon. La mobilité du joint de grains va s'en trouver influencée. John W. Cahn a étudié cette influence [63]. Il considère l'influence énergétique d'un joint de grains sur la diffusion d'impuretés et les conséquences que cela a sur la mobilité. Il existe une force  $P_i$  qui va s'opposer à la force motrice de la croissance de grain. Cette force exercée par les impuretés en concentration  $C_0$  dans les grains sur le joint de grains se déplaçant à la vitesse  $v$  s'écrit alors :

$$P_i = \frac{\alpha v C_0}{1 + \beta^2 v^2} \quad (1. 30)$$

Avec :

$$\alpha = 4N_v kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2\left(\frac{E(x)}{2kT}\right) dx}{D(x)} \quad (1.31)$$

$$\frac{\alpha}{\beta^2} = \frac{N_v}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dE}{dx}\right)^2 D(x) dx \quad (1.32)$$

où  $N_v$  est le nombre d'atomes par unité de volume,  $T$  est la température,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $D$  est le coefficient de diffusion des impuretés pour un mouvement normal à celui-ci. Deux cas sont distingués, celui des joints de grains se déplaçant à grande vitesse et celui des joints de grains se déplaçant à faible vitesse.

Pour les faibles vitesses de déplacement de joint de grains,  $v < \frac{l}{\beta}$ , on a la relation :

$$v = MP \left( \frac{l}{l + \alpha C_0 M} \right) \quad (1.33)$$

où  $M$  est la mobilité intrinsèque, sans impuretés.

Pour les fortes vitesses de déplacement,  $v \gg \frac{l}{\beta}$ , on a la relation :

$$v = MP \left( 1 - \frac{\alpha C_0}{\beta^2 MP^2} \right) \quad (1.34)$$

Les relations (1.33) et (1.34) se substituent à la relation (1.26) dans ce cas.

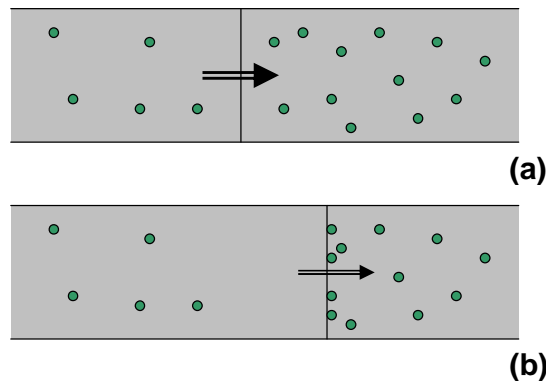


Figure 1.15 : Exemple de comportement de joint de grains en mouvement en présence d'impuretés. Initialement, les impuretés sont présentes dans tout le matériau (a). Après le passage du joint de grains, les impuretés s'accumulent au niveau du joint de grains (b).

*Ancrage des joints de grains par des impuretés*

Si la mobilité des joints de grain est trop réduite par les impuretés, et en particulier par des impuretés non mobiles comme des agglomérats ou des précipités, on va parler d'ancrage. Citons notamment l'ancrage dit de Zener [64] qui va concerner les joints de grains en interaction avec des particules distribuées dans la masse du matériau. Ces particules vont créer une pression qui va s'opposer à la force motrice. Pour une particule de rayon  $r_{partic}$ , la force exercée par la particule sur le joint de grains peut s'écrire :

$$F = \pi\gamma r_{partic} \quad (1.35)$$

En utilisant  $F_v$ , la fraction volumique de particules, on peut alors obtenir une expression de la pression d'ancrage à laquelle est soumise une surface unitaire de joint de grains :

$$P_{partic} = \frac{3F_v\gamma}{2r_{partic}} \quad (1.36)$$

De par cette pression, on observe une taille limite des joints de grains qui est proportionnelle à la taille des particules et inversement proportionnelle à leur fraction volumique  $F_v$ . La taille de grain maximale s'écrit :

$$R_{GB} = \frac{2\alpha_{dim}r_{partic}}{3F_v} \quad (1.37)$$

**I.3.1.b Evolutions microstructurales dans les matériaux massifs**

Les évolutions microstructurales dans les matériaux massifs sont étudiées depuis de nombreuses années. Ces différentes évolutions sont liées au mouvement de joints de grains du matériau.

***Description des phénomènes liés aux évolutions microstructurales***

Les évolutions microstructurales sont identifiées sur la Figure 1. 16. Dans un métal déformé, lorsque la mobilité des atomes est suffisante et/ou que l'énergie stockée (élastiquement, sous forme de défauts) est importante, la microstructure du métal a tendance à évoluer. Plusieurs phénomènes se déroulent. Dans un premier temps, les propriétés mécaniques du matériau vont évoluer de façon lente et continue vers leurs valeurs avant déformation, on va parler de restauration. Cette restauration a pour effet aussi de créer des interfaces à forte mobilité permettant la germination de grains vierges de défauts : c'est la recristallisation qui a lieu uniquement si l'énergie initialement stockée est suffisante pour n'être pas totalement épuisée par la restauration au moment où la germination des nouveaux grains est possible. Ces grains vont

continuer à croître, et la distribution de taille relative (taille de grain normalisée par la taille moyenne des grains) est invariante par ce phénomène : la croissance est dite « normale ». Puis dans certains cas, il se peut que quelques grains présents dans le matériau prolongent leur croissance aux dépens des autres et « s'échappent » de la distribution, on parlera alors de croissance anormale de grain.

### **Restauration d'un métal écroui**

La restauration est le phénomène par lequel les défauts cristallins présents dans un matériau vont se regrouper, se recombinaison, pour laisser une structure la plus proche possible de l'état d'équilibre.

Lors de l'écrouissage d'un matériau cristallin, l'énergie de déformation est en partie stockée par la création de défauts dans le matériau. Ces défauts peuvent être de plusieurs types : des lacunes, des dislocations, ou des défauts à deux dimensions comme les joints de grains ou encore des défauts d'empilement.

La restauration se produit à des températures relativement basses ( $T < T_f/3$ ) et se déroule selon le schéma suivant :

- formation de cellules, par la migration de dislocations.
- annihilation des dislocations dans les cellules.
- formation de sous grains.
- croissance des sous grains.

Au cours de la restauration, deux types de phénomènes participent à la réduction de l'énergie du système, l'annihilation et le réarrangement des dislocations où l'on passe d'une structure arrondie vers une structure anguleuse (polygonisation) [62].

Remarquons que bien que la densité de défauts diminue par la restauration, ils ne disparaissent pas entièrement. Il est également intéressant de noter qu'il n'y a pas d'action sur les joints de grain présents initialement. En effet, seules les dislocations sont mises en jeu et il n'y a pas d'effet ni au niveau de la structure granulaire, ni au niveau de la texture polycristalline.

La croissance des sous-grains est différente de la croissance de grains tel qu'elle apparaît lors de la recristallisation. En effet, les sous-grains sont peu désorientés les uns par rapport aux autres. Par conséquent, il n'y a que des LAGB. Or, comme il a été vu dans la partie précédente, les LAGB et les HAGB sont très différents au niveau des énergies de surface [62]. C'est également le cas concernant leur mobilité, leur aptitude à se mouvoir.



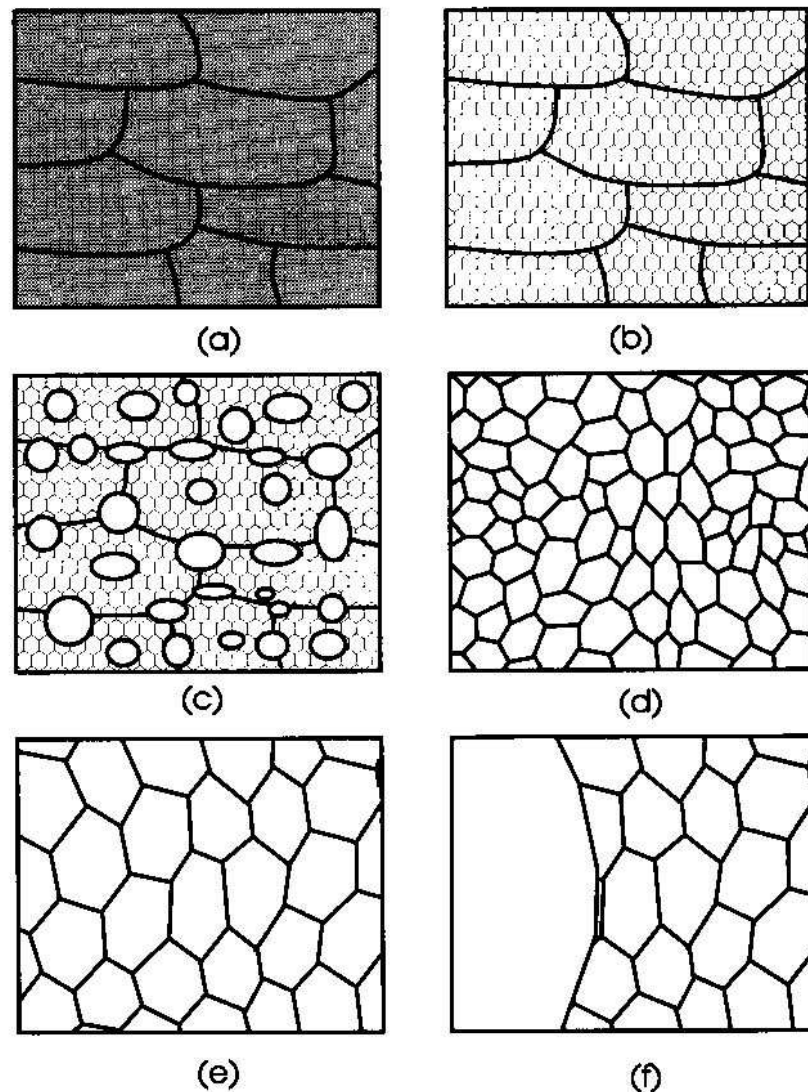


Figure 1. 16: Divers phénomènes se produisant dans un métal déformé (a). Dans un premier temps, les défauts se recombinent et s’annihilent, c’est la restauration (b). Des germes peuvent apparaître (c) et croître (d) au cours de la recristallisation. Puis quand ces grains ont remplacé la matrice déformée, ils continuent leur croissance jusqu’à atteindre une taille critique (e). Dans certains cas, quelques grains peuvent poursuivre leur croissance alors que les autres voient leur taille stagner, c’est la croissance anormale de grain ou recristallisation secondaire (f). [62]

Dans certains cas, les sous grains croissent jusqu’à atteindre des tailles considérables, on parle alors de restauration étendue. La restauration est un phénomène homogène qui permet l’atteinte d’un état métastable où toutes les dislocations n’ont pas disparu. De plus, il n’y a pas, ou peu, d’évolution de texture au cours d’une restauration.

### **Recristallisation primaire**

Comme il vient d'être vu, la microstructure atteinte après une restauration n'est pas forcément la plus stable. Elle continue à évoluer pour se stabiliser, ce sont les phénomènes de recristallisation et de croissance de grain. Ces phénomènes de recristallisation et de restauration sont à la fois consécutifs, simultanés et compétitifs.

La recristallisation est la formation de grains sans défauts, suivie de leur croissance au dépend des grains déjà présents dans le métal. Elle est composée de deux phases : l'apparition de nouveaux grains, des germes, et leur croissance dans le cristal existant jusqu'à ce qu'ils colonisent entièrement la microstructure. Ces deux phases se produisent simultanément.

La recristallisation à proprement parler est considérée terminée lorsque le réseau initial a été entièrement remplacé par des grains issus de la nucléation. Elle est suivie d'une phase de croissance de grains où ces grains sans défauts, alors seuls présents dans le métal, continuent de croître, sous le simple effet de la force capillaire.

#### *Germination*

Avant toute croissance de grain, dans la recristallisation primaire, il faut une base de croissance pour les grains. Ces bases sont les germes. Ce sont des cristallites de faible énergie interne, avec peu de défauts, qui croissent dans le matériau déformé duquel ils sont séparés par des joints de grains fortement désorientés [62].

La nucléation se produit plus favorablement sur certains sites particuliers. Ainsi, ces sites sont les joints de grains initiaux et les inhomogénéités comme les bandes de déformation et de cisaillement présents dans les gros grains [65]. Toutefois, le nombre de sites de nucléation reste plus élevé dans des matériaux avec des petits grains.

#### *Croissance des germes*

Maintenant qu'il y a eu nucléation de nouveaux grains, ceux-ci vont croître dans la matrice de grains déformés.

Le mouvement des joints de grains est un phénomène thermiquement activé. Jusqu'à une certaine température, la température de recristallisation, peu de choses se passent, puis la migration des joints de grains devient de plus en plus rapide avec la température. De ce fait, la recristallisation primaire se déroulera de façon plus ou moins rapide selon la température considérée. La température de recristallisation sera d'autant plus faible que la durée du recuit est longue et la durée du recuit sera d'autant plus courte que la température de recristallisation sera élevée tel que l'on peut le voir sur la Figure 1. 17 [62].

La principale force motrice de la recristallisation est la diminution de la densité d'énergie de défauts. Or, sous l'influence de la restauration, la densité de défauts à l'intérieur des grains diminue. C'est pourquoi, plus l'état de restauration sera avancé, plus la recristallisation sera difficile à mettre en place. Toutefois, comme la restauration est nécessaire à la germination de la recristallisation, son influence est ambivalente sur cette évolution microstructurale. Pour favoriser la recristallisation, il faudra rapidement atteindre la température de recristallisation pour limiter l'impact de la restauration sur les cinétiques de la croissance mise en jeu ici.

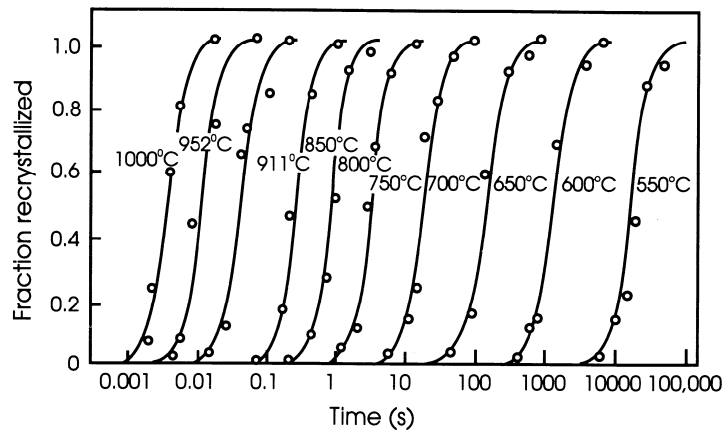


Figure 1. 17 : Effet de la température de recuit sur la durée recuit d'un alliage homogène de Fe-3,5 % Si déformé à 60% [62].

### Croissance de grains

La croissance de grains suit la recristallisation primaire. Les grains qui composaient initialement le matériau ont été remplacés par de nouveaux grains issus d'une nucléation. La croissance de grains est le phénomène homogène par lequel la taille moyenne des grains augmente. Ce qui différencie principalement l'état de départ de l'état d'équilibre est la présence de nombreux joints de grains. La croissance de grains aura alors pour moteur principal la réduction de la surface totale de joints de grain.

Cependant, différentes forces d'ancrage peuvent freiner voire arrêter la croissance de grain. A la fin de la croissance de grain, une taille critique est atteinte. Cette taille est fonction de l'orientation et de l'épaisseur dans le cas des films texturés. Les inclusions peuvent également jouer un rôle [62].

La déformation subie joue un rôle important sur l'état final. En effet, plus la densité initiale de dislocations est importante, plus le nombre de germes de recristallisation va être important. Par conséquent la taille de grain après la recristallisation va être plus petite si la déformation était plus importante [62].

La recristallisation peut avoir de l'influence au niveau macroscopique. Outre les modifications des propriétés du matériau, il y a une densification du matériau sous l'effet de l'élimination du volume en excès que représentent les joints de grain ce qui peut entraîner des contraintes en traction pour le matériau, voire une déformation plastique [66].

### **Croissance anormale de grains ou recristallisation secondaire**

Ce phénomène n'est pas systématique. Selon Rios [67], la réunion des conditions nécessaires à une croissance anormale de grain rendent ce mécanisme aléatoire. Il en dit même « This clearly depends on chance ». Ce mécanisme de croissance est favorisé lorsque la croissance de grains n'a pas pu se dérouler jusqu'à son terme, par exemple, si les joints de grains se sont retrouvés bloqués par des impuretés présentes dans le matériau [62]. Alors, avec l'apport d'énergie supplémentaire (avec une hausse de la température par exemple), les joints de grains vont pouvoir se sortir de leurs pièges (dans le cas des impuretés) et se déplacer à une grande vitesse. Ainsi, la recristallisation secondaire est un phénomène qui se produit généralement à plus haute température que la recristallisation primaire [62].

De même que dans la croissance de grain, la force motrice agissant dans la recristallisation secondaire est la diminution de l'énergie de joints de grains [62]. La croissance d'un grain est favorisée par rapport à celle des autres. Si on se rapporte à la vitesse de croissance d'un grain de rayon  $R_{GB}$  dans une matrice où la taille de grain moyenne est  $\bar{R}_{GB}$ , on pourra dire qu'il y a croissance anormale de grain si :

$$\bar{R}_{GB} \frac{dR_{GB}}{dt} - R_{GB} \frac{d\bar{R}_{GB}}{dt} > 0 \quad (1.38)$$

La force motrice induisant la recristallisation secondaire est deux ordres de grandeurs inférieure à celle intervenant dans la recristallisation primaire, ce phénomène est donc plus lent [62]. De plus, pour un matériau fortement texturé, les joints de grains sont préférentiellement des LAGB ce qui renforce la faiblesse des vitesses de migration. La croissance anormale de grain se produit alors si elle a une vitesse plus élevée que la croissance normale, si la désorientation est plus élevée ou si l'on a un seul élément texturé dans une matrice de petits grains.

Des simulations ont été réalisées avec des variations de paramètres afin de générer une croissance anormale de grain [68]. Il en ressort que des causes probables de ce phénomène sont :

- La présence d'un grain plus gros que les autres dans la microstructure, la croissance anormale va débiter à partir de ce grain.

- La croissance d'un grain entouré de joints de grain qui ont des mobilités plus grandes que celles des autres joints de grains
- L'existence d'une force motrice supplémentaire en plus de celle de l'énergie de joints de grain qui expulse les joints de grains entourant le grain en croissance.

Expérimentalement, ces trois causes sont en compétition et les deux derniers phénomènes ne sont possibles que si un grain est déjà plus gros que les autres.

Au cours de la croissance anormale de grain, seuls quelques grains voient leurs dimensions augmenter. Ce phénomène hétérogène donne une distribution de taille de grain bimodale.

### ***Effets locaux (de part et d'autre d'un joint de grain) induisant un mouvement de joint de grain***

D'une façon générale, un mouvement de joint de grain est motivé par un déséquilibre de part et d'autre de ce dernier. Selon le mécanisme d'évolution microstructurale mis en jeu, les forces motrices ne vont pas être les mêmes.

### **Energie de défauts**

L'énergie de défauts est la principale force motrice durant la recristallisation. En effet, ce sont les défauts dus à l'écrouissage qui motivent la croissance des germes jusqu'au remplacement de la matrice initiale. Cette force motrice s'exprime :

$$P = \alpha_{def} \rho_{disloc} G b^2 \quad (1.39)$$

où  $\alpha_{def}$  est une constante de l'ordre de 0.5,  $\rho_{disloc}$  est la densité de dislocations,  $G$  est le module de cisaillement et  $b$  est le vecteur de Burgers des dislocations présentes dans le matériau. En considérant une densité de dislocation de  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , Detavernier *et al.* [69] estiment cette force motrice entre 15 et  $140 \text{ J.cm}^{-3}$  dans du cuivre.

Dans le cas de sous-grains de diamètre  $D$  désorientés d'un angle  $\theta$ , cette force motrice s'exprime :

$$P \approx \frac{K\theta}{D} \quad (1.40)$$

où  $K$  est une constante [62].

### Energie de joint de grains

Durant la croissance de grains suivant la recristallisation, la densité de défauts cristallins est faible dans les grains. Ici, ce qui engendre la croissance de grains est la réduction de la surface totale de joint de grain. A l'échelle locale, un joint de grain n'est pas parfaitement plan, il a une énergie de capillarité qui s'écrit :

$$P = \frac{2\gamma_b}{R_{GB}} \quad (1. 41)$$

où  $P_C$  est la pression subie par un grain sphérique de rayon  $R_{GB}$  et d'énergie spécifique  $\gamma_b$  d'après la relation de Gibbs-Thomson [62]. Dans ce cas, la migration a lieu vers le centre de courbure du joint de grain. Pour des grains de 50 nm de rayon et si on considère des joints de grain fortement désorientés d'énergie spécifique  $0.625 \text{ J.m}^{-2}$  [69], cette force motrice vaudrait environ  $25 \text{ J.cm}^{-3}$ .

### Différence de potentiel chimique

La migration de joint de grain peut être induite par une différence de composition chimique de part et d'autre du joint de grain. Le mécanisme de mouvement de joint de grain vise à rééquilibrer cette composition chimique. On parle ici de mouvement de joint de grain sous l'effet d'une diffusion (*Diffusion Induced Grain boundary Motion –DIGM*) [70].

### *Croissance de grains à plus grande échelle (évolution de la taille moyenne de grain)*

Sous l'effet de migrations de joints de grain, la taille de grain moyenne augmente dans un cristal. Il existe plusieurs façons d'exprimer cette évolution de taille de grain. En effet, la relation (1. 26) ne donne que la vitesse d'un joint de grain. Elle ne donne pas l'évolution de la taille moyenne de grain. Deux types de raisonnement sont possibles pour connaître cette évolution [71], des approches déterministes [72, 73, 74] et des approches stochastiques [75]. Il semble que les approches déterministes ne donnent pas de bonnes prédictions concernant la distribution de tailles de grain bien que se basant explicitement sur la force motrice de la croissance de grains [71].

Dans le cas d'une croissance de grain, pour un grain sphérique de rayon  $R_{GB}$ , où l'énergie spécifique de joint de grain  $\gamma_b$  est la même pour tous les joints de grain, que la taille de grain est proportionnelle à la taille moyenne de grain par un facteur  $a_{GB}$ , et que la vitesse moyenne de croissance de grains est proportionnelle à la force motrice, Burke et Turnbull [72], ont proposé que la taille de grain suit une loi du type :

$$\frac{d\bar{R}_{GB}}{dt} = \frac{\alpha_{GB}c_l\gamma_b}{\bar{R}_{GB}} \quad (1.42)$$

où  $c_l$  est le facteur de proportionnalité entre la vitesse de joint de grain et la force motrice.

Si  $\bar{R}_{GB,0}$  est la taille de grain moyenne initiale, on a alors :

$$\bar{R}_{GB}^2 - \bar{R}_{GB,0}^2 = 2\alpha_{GB}c_l\gamma_b t \quad (1.43)$$

soit :

$$\bar{R}_{GB}^2 - \bar{R}_{GB,0}^2 = c_2 t \quad (1.44)$$

Cette équation peut être généralisée à la forme :

$$\bar{R}_{GB}^n - \bar{R}_{GB,0}^n = c_2 t \quad (1.45)$$

ici  $n$  est une valeur propre au matériau et à la température de recuit, la littérature donne plusieurs valeurs : 2 [62], 3 [76], et plus généralement de 1,4 à 4. On peut remarquer que l'écriture d'un bilan énergétique permet aussi d'obtenir l'expression (1.42).

Pour limiter la taille de grain finale, on introduit un facteur d'ancrage. La relation (1.26) devient :

$$V = M(P - C) \quad (1.46)$$

ce qui donne pour la relation (1.42) :

$$\frac{d\bar{R}_{GB}}{dt} = c_l \left( \frac{\alpha_{GB}\gamma_b}{\bar{R}_{GB}} - C \right) \quad (1.47)$$

Hillert propose une autre formulation de l'évolution de la taille des grains de taille  $R_{GB}$  [73]. Il considère l'évolution de la taille d'un grain par rapport à la taille de grain critique  $R_{GB,crit}$  qui est liée à la taille de grain moyenne dans le cristal.

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = \alpha_{GB} M \gamma_b \left( \frac{1}{R_{GB,crit}} - \frac{1}{R_{GB}} \right) \quad (1.48)$$

où  $\alpha_{GB}$  est une constante sans dimensions. Selon cette équation, les grains qui ont une taille supérieure à  $R_{GB,crit}$  voient leur taille augmenter alors que ce qui ont une taille inférieure voient leur taille réduire.

Ce type de resserrement de la distribution de taille de grain se retrouve également dans l'approche de Von Neumann-Mullins [77, 78]. Ce modèle considère que dans un film, seuls les grains avec 6 faces sont stables. Ceux qui ont plus de 6 faces vont croître au dépend de ceux qui en ont moins. La Figure 1. 18 donne une représentation schématique de ce mode de croissance. Initialement les grains **1** et **4** ont 7 faces et les grains **2** et **3** n'en ont que 5, le grain **5** a 6 faces (Figure 1. 18-a). Les grains **1** et **4** vont s'étendre au dépend des grains **2** et **3** jusqu'à les consommer entièrement. Le grain **5** reste stable (Figure 1. 18-b). Après la croissance, le grain **5** n'a plus que 5 faces et par conséquent le grain **1** qui a de nouveau 7 faces va croître au dépend de ce grain. La relation de Von Neumann Mullins concerne la réduction de la surface  $A_{GB}$  d'un grain en fonction de son nombre de faces  $n$ .

$$\frac{dA_{GB}}{dt} = \frac{\pi}{3} M \gamma_b (n - 6) \quad (1.49)$$

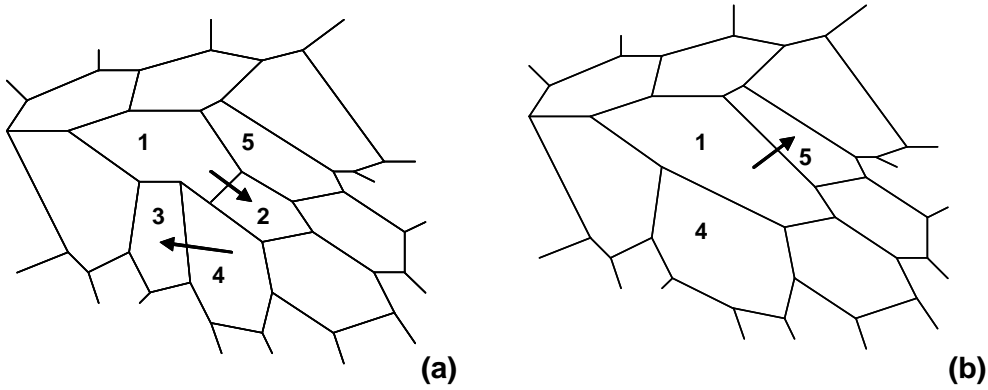


Figure 1. 18 : Représentation schématique de la croissance de grains sous l'effet de critères géométriques. Dans la configuration initiale, certains grains ont 5 ou 7 faces (a). Après croissance, les grains avec le plus grand nombre de faces ont crû au dépend de ceux qui en avaient moins (b).



### I.3.1.c Applications aux films minces et lignes étroites

Dans le cas des milieux confinés en dimensions, certaines surfaces ne sont plus libres. Les évolutions microstructurales sont alors limitées par les interfaces du système. De plus, la croissance de grains est influencée par ces interfaces.

#### *Texture et orientation des grains*

Les films minces reposent sur des substrats. De ce fait, pendant des recuits, la différence de dilatation thermique impose une déformation. D'autre part, leur épaisseur est faible par rapport à leurs deux autres dimensions, l'effet des surfaces va être ressenti. Etant donné l'anisotropie cristalline, la texturation du film risque de changer en fonction de l'importance relative de ces deux effets. Ce changement s'opère en favorisant la croissance de certains grains. Ce pourra être attribué à une croissance anormale de grain.

Deux textures sont principalement favorisées. Dans les cristaux cubiques à faces centrées, si pour minimiser l'énergie de déformation des grains en cours de recuit, les grains auront tendance à avoir leur direction  $\langle 100 \rangle$  normale au plan du film. D'un autre côté, la direction  $\langle 111 \rangle$  des grains sera perpendiculaire au film pour minimiser les énergies de surface du film [68, 79, 80, 81]. Une texture supplémentaire semble possible pour minimiser l'énergie de déformation en régime plastique, par opposition à l'énergie de déformation en régime élastique précédemment citée. Dans ce cas, les grains seront plutôt orientés selon la direction  $\langle 110 \rangle$  [69]. Une étude de J.M. Zhang *et al.* [82] basée sur l'anisotropie dans les cristaux cubiques à faces centrées montre que lorsque l'énergie de déformation est le mécanisme qui va induire la texturation, la présence de plusieurs orientations est possible. Quand la déformation est élastique, les plans parallèles au substrat seront les plans (100), (511), (310) et (311) alors que si la déformation est plastique, les plans parallèles au substrat sont les plans (110), (100), (511) et (211).

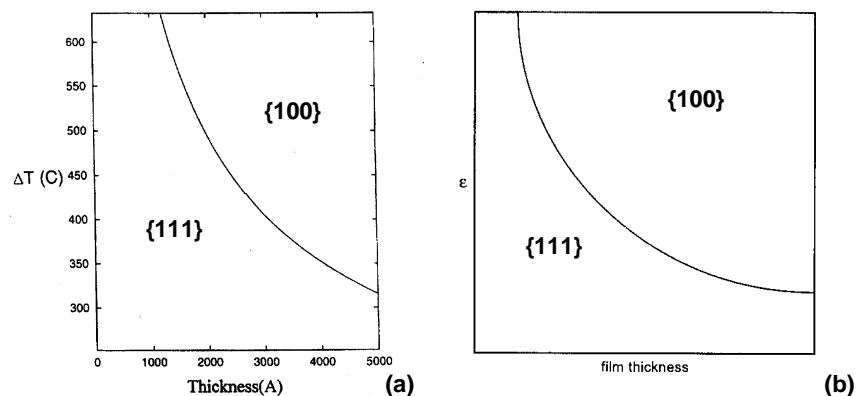


Figure 1. 19 : Exemples de texturation en fonction de la température de recuit et de la l'épaisseur du film (a) [83] ou en fonction de la déformation et de l'épaisseur (b) [81].

L'énergie à minimiser est fonction de l'environnement du film, son épaisseur et la température à laquelle a lieu le traitement thermique qui engendre la croissance de grain. Pour les recuits à haute température, ce sera plutôt l'énergie de déformation qui sera à minimiser, la texture sera  $(h,k,l) < 100 >$ . Par contre, plus le film sera mince, plus l'importance des énergies de surface est grande. Par conséquent, plus le film sera fin, plus l'énergie qui dictera la texture sera l'énergie de surface et la texture sera  $(h,k,l) < 111 >$ . Un exemple de variation de texture en fonction de ces paramètres est donné sur la Figure 1. 19. Il est possible de refaire ce type de cartographie de la texture en fonction de la température de traitement et de l'épaisseur de films de cuivre. Pour ce faire pour un film de cuivre sur du silicium, on utilise les énergies de surface que Ma, Zhang et Xu [84] ont obtenus par la méthode modifiée de calcul basée sur les interactions des plus proches voisins sur une couche monoatomique (*Modified Embedded-Atom Method*) et on considère que le film n'est pas contraint à température ambiante. On obtient ainsi la Figure 1. 20. On s'aperçoit que très rapidement, pour des températures de recuit supérieures à 300 °C, les films de cuivre de plus de 250 nm d'épaisseur vont présenter une texture  $(h,k,l) < 100 >$ .

Dans les lignes métalliques, il y a encore plus d'interfaces, l'orientation des grains dans les lignes s'en trouve d'autant plus influencée. L'orientation cristalline dans des lignes est influencée par la largeur de la ligne. L'orientation de ligne de 450 nm de profondeur a été étudiée par Besser *et al.* [85]. Pour des lignes de 1.06  $\mu\text{m}$  de large, l'orientation favorisée est majoritairement avec des plans (111) parallèles au fond de la ligne. Pour ces lignes l'orientation des grains est similaire à celle de films. Lorsque la largeur diminue jusqu'à 350 nm, des cristallites avec des plans {111} parallèles aux flancs de lignes apparaissent. Le pourcentage de ces grains par rapport à ceux dont les plans (111) sont parallèles au fond de ligne augmente lorsque la largeur décroît.

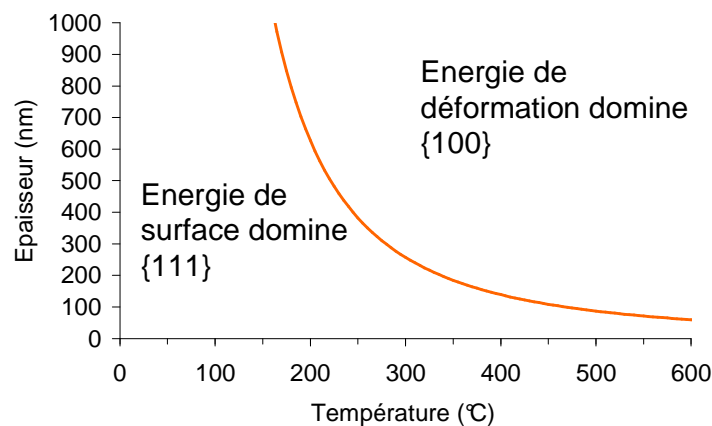


Figure 1. 20 : Texturation de films de cuivre déposés sur du silicium en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur des films. On considère qu'il n'y a pas de contraintes internes après le dépôt.

### *Taille de grains moyenne*

Dans les films minces, la taille de grain après croissance est fonction de l'épaisseur du film. En effet, il semble qu'il existe une taille de grain maximale. Cette taille de grain est de l'ordre de l'épaisseur du film [81]. Cette limite peut être due aux différents mécanismes d'ancrage qui apparaissent lors de la croissance tels que l'ancrage par les sillons qui se forment au niveau des joints de grain par exemple [86, 87].

Si on suppose des zones d'ancrage de surface de rayon  $r_c$  et de distribution surfacique  $F_s$ , on peut établir une loi de croissance de grains pour un film d'épaisseur  $h$ . En utilisant l'équation (1.36), la force exercée en surface du grain par les zones d'ancrage peut s'écrire :

$$F \propto F_s \gamma_b \frac{R_{GB}}{r_c} \quad (1.50)$$

Un accroissement de taille de grain de  $dR_{GB}$  entraînera alors la dissipation d'une énergie par unité de volume  $dG$  :

$$dG \propto F_s \gamma_b \frac{R_{GB} dR_{GB}}{r_c} \frac{1}{R_{GB}^2 h} \quad (1.51)$$

Le bilan de l'énergie dissipée est alors :

$$\frac{\gamma_b}{R_{GB}^2} dR_{GB} = a F_s \gamma_b \frac{R_{GB} dR_{GB}}{r_c} \frac{1}{R_{GB}^2 h} + \left( \frac{dR_{GB}}{dt} \right)^2 \frac{dt}{MR_{GB}} \quad (1.52)$$

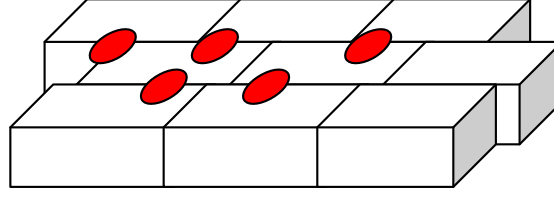
Avec  $a$  facteur de proportionnalité.

On parvient à l'expression suivante :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b}{R_{GB}} - \frac{a F_s \gamma_b}{r_c} \frac{1}{h} \right) \quad (1.53)$$

On retrouve ici, de la même façon qu'en matériaux massif, l'existence d'une taille de grain à saturation. Il convient de noter que ce rapide calcul introduit une relation de proportionnalité entre taille limite des grains et dimension critique du système  $h$ .

Dans le cas de croissance anormale de grain, la taille de grain peut atteindre plusieurs fois l'épaisseur du film. H.J. Frost et C.V. Thompson [68] ont montré une croissance de grains secondaire s'arrêtant pour une taille de l'ordre de 3 à 4 fois l'épaisseur du film par des simulations numériques. La force motrice utilisée dans ces simulations était la courbure des joints de grains.



**Figure 1. 21 : Représentation de zones d'ancrages (en rouge) aux joints de grains pour des grains parallélépipédiques.**

Pour les lignes étroites, les cinétiques mises en jeu sont plus lentes que pour les films, il semble que l'énergie stockée soit trop faible pour initier des mouvements de joints de grains [65]. Par conséquent, il faut des recuits plus longs pour atteindre la taille de grain finale dans des lignes de cuivre [65]. Des mesures de tailles de grains dans des lignes de cuivre montrent que cette dernière est de l'ordre de grandeur de la largeur de ligne, dans une structure Damascène, après un recuit à 400 °C pour des lignes de cuivre dont la largeur est comprise entre 300 nm et 800 nm [88].

### ***Contraintes internes et croissance de grains***

Les travaux précurseurs de Chaudhari [89] ont mis en évidence l'impact de la croissance de grains sur les contraintes internes dans un film mince. Ces analyses reposent sur le constat suivant : la zone physique du joint de grain comporte un volume libre supérieur à celui que l'on peut trouver dans un cristal parfait. Lors de la croissance de grain, la diminution de la surface de joint de grain doit s'accompagner d'une redistribution de ce volume libre, en particulier pour un milieu confiné. Chaudhari considère que cette redistribution se fait par déformation du film. On peut s'attendre à ce que cette déformation ait un coût énergétique limitant la croissance de grain. En se basant sur son travail et sur les études ultérieures de Thompson et Carel [83], on peut écrire cette déformation biaxiale sous la forme :

$$\varepsilon = \Delta a \left( \frac{1}{R_{GB}} - \frac{1}{R_{GB,0}} \right) \quad (1. 54)$$

Avec  $\Delta a$  l'excès de volume libre par unité de joint de grain,  $R_{GB}$  et  $R_{GB,0}$  les tailles de grain à un instant  $t$  et initiale.

Comme l'ont fait remarquer plus récemment Estrin *et al.* [90], cette approche suppose que le volume libre des joints de grain disparaît instantanément. Physiquement, l'apparition ponctuelle

de défauts de structure est attendue, notamment la création de lacunes. De la même façon que la déformation précédemment citée, l'apparition de lacunes va aller à l'encontre de la croissance de grain.

Dans le paragraphe suivant nous allons analyser deux situations extrêmes : l'une où le volume libre disparaît instantanément, l'autre où il y a uniquement création de lacunes sans annihilation de ces dernières par diffusion. Les deux situations correspondent à un coefficient de diffusion lacunaire respectivement infini ou nul. Remarquons que le cas intermédiaire est traité par Estrin *et al.* [90].

Dans le cas d'une diffusion lacunaire instantanée, en reprenant l'expression de la déformation (1. 54), on peut réécrire le bilan de l'énergie dissipée lors de la croissance de grains de la façon suivante :

$$\frac{\gamma_b}{R_{GB}^2} dR_{GB} = M_b \Delta a^2 \left( \frac{1}{R_{GB,0}} - \frac{1}{R_{GB}} \right) \frac{dR_{GB}}{R_{GB}^2} + \left( \frac{dR_{GB}}{dt} \right)^2 \frac{dt}{MR_{GB}} \quad (1. 55)$$

Avec  $M_b$  le module biaxial.

L'évolution de la taille de grain avec le temps devient alors ;

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b - M_b \frac{\Delta a^2}{R_{GB,0}}}{R_{GB}} + M_b \left( \frac{\Delta a}{R_{GB}} \right)^2 \right) \quad (1. 56)$$

Si l'on suppose maintenant la persistance des lacunes, l'incrément d'énergie libre résultant d'une hausse de la concentration lacunaire  $c$  est :

$$dG = \frac{NkT}{c_{eq}} (c - c_{eq}) dc \quad (1. 57)$$

Avec  $c_{eq}$  la concentration lacunaire à l'équilibre,  $T$  la température,  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume et  $k$  constante de Boltzmann.

On établit la relation suivante entre croissance de grains et concentration de lacunes :

$$dc = \frac{\Delta a}{R_{GB}^2} dR_{GB} \quad (1. 58)$$

En utilisant les deux précédentes équations, le bilan énergétique d'une croissance de grains devient alors :

$$\frac{\gamma_b}{R_{GB}^2} dR_{GB} = \frac{NkT}{c_{eq}} (c - c_{eq}) \frac{\Delta a}{R_{GB}^2} dR_{GB} + \left( \frac{dR_{GB}}{dt} \right)^2 \frac{dt}{MR_{GB}} \quad (1. 59)$$

Soit au final une évolution de la taille de grain avec le temps qui s'écrit :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b}{R_{GB}} - \Delta a^2 \frac{NkT}{c_{eq}} \left( \frac{1}{R_{GB0}} - \frac{1}{R_{GB}} \right) \frac{1}{R_{GB}} \right) \quad (1. 60)$$

Si l'on regarde les deux équations (1. 56) et (1. 60), comme attendu, la création de lacunes ou la mise en tension de la couche produit un effet retard sur la croissance de grain. Il est intéressant de noter que ces phénomènes seuls n'induisent pas une taille de grain à saturation.

### ***I.3.2 Application au cuivre déposé par voie électrochimique***

Dans notre cas, le cuivre est déposé par voie électrochimique. Ce type de dépôt a une influence sur le matériau.

#### **I.3.2.a Taille de grain et texture après dépôt**

D'une façon générale, le cuivre déposé par voie électrochimique avec un accélérateur et un supresseur semble présenter des petits grains de taille 50 nm [91]. Cette taille est indépendante de l'épaisseur du film. De plus, une texturation semble apparaître avec une direction (h,k,l) <111> des grains de cuivre perpendiculaire à la surface des films sur un substrat TiN/Au [91]. La prédominance de cette orientation se dissipe lorsque l'épaisseur du film augmente. Cette même texturation apparaît également lorsque le dépôt électrochimique est réalisé sur une base cuivre déposé sur du tantale [92].

Dans ce type de dépôt, les conditions expérimentales, au niveau du courant notamment, vont jouer sur les microdéformations des grains. Par exemple, pour une densité de courant élevée ou une température de dépôt faible, il va se former des macles dans les grains [93].

La taille de grain va être influencée par le cycle en courant. Lu *et al.* [94, 95] ont ainsi formé des films de cuivre nanocristallin en utilisant un courant pulsé lors du dépôt électrochimique. D'une façon générale, la taille des cristallites après dépôt est plus faible dans les motifs, tels que les tranchées Damascènes, que dans les films [65].

#### **I.3.2.b Contamination**

Le cuivre électrodéposé n'est pas un matériau pur. Des impuretés liées à la technique employée vont rester dans le matériau après dépôt. Ces impuretés sont dues aux additifs présents

dans le bain de dépôt. Par exemple, le suppresseur va favoriser la présence de chlore dans le matériau déposé [16]. Les impuretés semblent être incorporées sous l'influence du courant de dépôt [96]. Parmi les impuretés attendues, on peut citer le chlore, le soufre et des composés carbonés.

Zhang *et al.* ont montré que la quantité de chlore incorporée est plus importante dans des motifs étroits [97]. Il a étudié la contamination de réseaux de lignes de cuivre déposées par voie électrochimique dans la profondeur des lignes. La quantité de chlore qu'il trouve dans des lignes de 300 nm de large est supérieure à celle de lignes de 500 nm de large et de 1  $\mu\text{m}$  de large d'un demi ordre de grandeur (Figure 1. 22). Cependant la technique employée analyse aussi bien les lignes de cuivre que le diélectrique interligne et les interfaces. Aussi, les informations recueillies doivent être analysées avec discernement, notamment en cas de ségrégation des impuretés au niveau des interfaces.

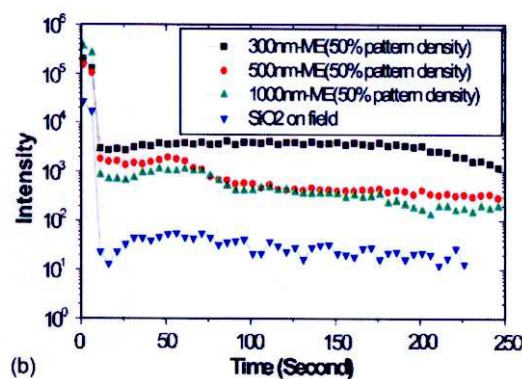


Figure 1. 22 : Profil en profondeur de chlore dans des réseaux de lignes de cuivre de densité 50 % obtenu par analyse SIMS [97].

### I.3.2.c Self annealing

Une particularité du cuivre déposé par voie électrochimique est sa capacité à subir un accroissement de sa taille de grain à température ambiante. Ce phénomène est appelé *Self Annealing*.

La vitesse de croissance de grains par un tel lors de ce vieillissement dépend fortement des dimensions du système considéré. Ainsi, dans des films, la croissance de grains est d'autant plus rapide que le film est épais [91]. De même, dans des lignes, la vitesse de *Self Annealing* est plus lente dans les motifs étroits que dans les motifs grossiers [98]. D'une façon générale, l'augmentation de la taille de grain obtenue par ce traitement entraîne une diminution de la résistivité. Cette baisse est de l'ordre de 20 % [92].

Plusieurs hypothèses existent quant aux forces motrices mises en jeu par ce phénomène. Bien que les impuretés présentes dans les films semblent jouer un rôle dans ce mécanisme [18], leur présence ne semble pas nécessaire [69]. Pour certains, la croissance de grains dans ces conditions semble être motivée par une force motrice liée à la texturation du film [91]. Les cristallites déposées ne sont pas dans une orientation stable. Leur orientation est modifiée par une croissance de grains. Une autre hypothèse concernerait la présence de défauts dans les grains [69]. Ils apparaîtraient au cours du dépôt électrochimique. Comme le cuivre a une énergie de défaut d'empilement faible, ces défauts ne peuvent pas s'éliminer par restauration. Leur présence serait alors la force motrice de mouvements de joints de grains à température ambiante.

#### **I.3.2.d Cas du cuivre dans l'architecture Damascène**

Dans l'architecture Damascène classique, le cuivre est recuit avant de subir un polissage mécano-chimique (Figure 1. 5). Dans ces conditions, la surépaisseur de cuivre est toujours présente au moment du recuit de croissance de grains. Il est donc possible qu'il y ait des interactions entre les grains de la ligne et ceux de la surépaisseur lors de cette croissance de grain. Ce qui se traduit par deux régimes de croissance possible (Figure 1. 23).

Après le dépôt électrochimique, la taille de grain dans la structure est petite (Figure 1. 23-a). Durant le recuit de croissance de grain, les grains de cuivre de la surépaisseur peuvent interagir avec ceux de la ligne (Figure 1. 23-b et c) ou les croissances de grain peuvent être indépendantes (Figure 1. 23-d et e). Dans le cas où il n'y a pas d'interactions, la croissance de grains dans la ligne se poursuit et la taille de grain après le recuit peut être importante (Figure 1. 23-e). S'il y a interaction, les grains de la surépaisseur vont s'étendre dans la tranchée. Cette croissance peut se prolonger sur toute la profondeur de la tranchée (Figure 1. 23-c) ou s'arrêter avant (Figure 1. 23-b).

Des travaux expérimentaux ont porté sur l'exploration du mode de croissance dans cette configuration pour des lignes de plus de 300 nm de large. Lingk *et al.* [65] ont montré que la recristallisation est initiée dans les coins supérieurs des tranchées Damascènes au cours de recuit à température ambiante. Par la suite, les grains s'étendent vers le fond des tranchées. Le travail expérimental de Jiang *et al.* [88] montre que la croissance de grains est initiée dans la surépaisseur, puis il y a invasion des lignes pendant un recuit rapide. Cependant, Besser *et al.* [85] ont mesuré l'orientation cristalline dans des lignes de 350 nm de large quand le recuit est pratiqué avant ou après le polissage mécano-chimique. De cette façon, ils ont isolé l'effet de la surépaisseur de cuivre sur l'orientation cristalline dans la ligne. Dans cette analyse, il n'y a pas de différence observée, au niveau des orientations, quand la croissance de grains est pratiquée avec ou sans



surépaisseur. Dans ces conditions, il est conclu qu'il n'y a pas d'interaction entre la surépaisseur et les lignes.

Deux interprétations sont possibles sur cet écart au niveau des mécanismes de croissance : soit il existe une largeur de ligne en dessous de laquelle, il n'y a plus d'influence de la surépaisseur sur la microstructure ; soit le milieu et les conditions de recuit, différents, jouent un rôle sur l'extension des grains de la surépaisseur dans les lignes. Ces deux grandeurs d'influence sont donc à étudier sur le mécanisme de croissance dans l'architecture Damascène.

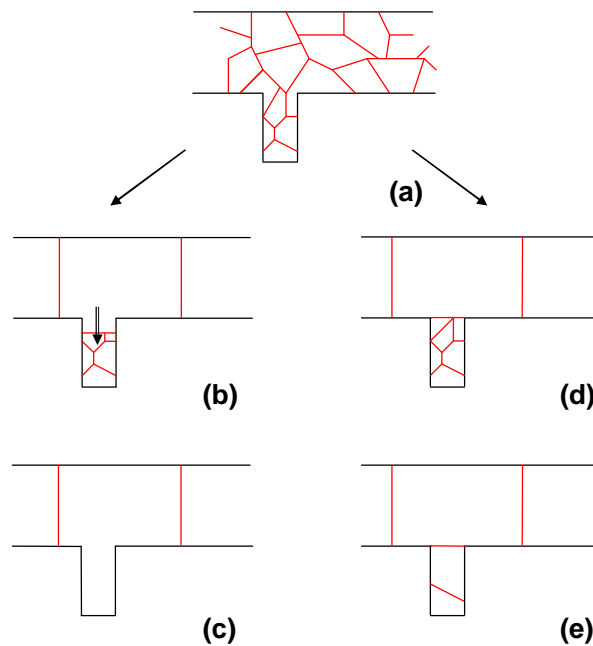


Figure 1. 23 : Représentation schématique des modes de croissance possibles dans une architecture Damascène. Après le dépôt, les grains sont petits (a). Les grains de la surépaisseur peuvent croître dans la tranchée (b), (c), ou non (d), (e). Dans le cas d'une croissance de grains dans la tranchée, il est possible que le grain de la surépaisseur s'étende sur toute la profondeur de celle-ci (c). S'il n'y a pas d'interaction, les grains des deux milieux, la tranchée et la surépaisseur, croissent de façon indépendante (e).

## I.4 Objectif de la thèse

Comme, nous venons de le voir, la microstructure du cuivre dans les interconnexions avancées joue un rôle tant au niveau de la résistance à l'électromigration qu'au niveau de la résistivité. D'un autre côté, les évolutions microstructurales dans les milieux massifs est un domaine bien étudié. Ces études ont été étendues aux milieux où une des dimensions est confinée, les films minces. Cependant, les mécanismes de croissance de grains dans les lignes très étroites (de largeur inférieure à 150 nm) et *a fortiori* dans l'architecture Damascène reste mal connu.

L'objectif de la thèse consistera à l'étude et à la caractérisation de ces modes de croissances et de leurs conséquences sur la résistivité des lignes. Dans un premier temps, l'étude portera sur la croissance de grains dans les milieux à une dimension, les lignes étroites seules, et à deux dimensions, les films minces. Puis une étude particulière portera sur l'étude du mode de croissance dans l'architecture Damascène qui est composé de ces deux milieux en contact au moment de la croissance de grain.

## Références chapitre 1

- [1] J. Bardeen and W.H. Brattain, 'The transistor, A semiconductor Triode, Physical Review Letters, 74, pp230-231, 1948.
- [2] W.Shockley, M. Sparks and G.K. Teal, p-n Junction Transistors, Physical Review 83(1), pp.151-164, 1951.
- [3] D. Khang, and M. M. Atalla, IRE Solid State Device Res. Conf., Pittsburgh, 1960.
- [4] [http://download.intel.com/pressroom/kits/events/moores\\_law\\_40th/MLTimeline.pdf](http://download.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th/MLTimeline.pdf)
- [5] R.P. Feynman, 'There's Plenty of Room at the Bottom, Engineering and Science magazine, vol. XXIII, no. 5, February 1960.
- [6] G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, Vol. 38 (8), 1965.
- [7] G.E. Moore, Progress in Digital Integrated Electronics IEDM Tech Digest; IEEE, p. 11-13, 1975.
- [8] <http://www.itrs.net>
- [9] M. Aimadeddine, V. Jousseume, V. Arnal, L. Favennec, A. Farcy, A. Zenasni, M. Assous, M. Vilmay, S. Jullian, P. Maury, V. Delaye, N. Jourdan, T. Vanypre, P. Brun, G. Imbert, Y. LeFricc, M. Mellier, H. Chaabouni, L.L. Chapelon, K. Hamioud, F. Volpi, D. Louis, G. Passemard, J. Torres, Robust integration of an ULK SiOCH dielectric ( $k=2.3$ ) for high performance 32nm node BEOL, IITC 2007, IEE, San Francisco, pp. 175-177, 2007.
- [10] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Y.S. Yanovitskaya, Low dielectric constant materials for microelectronics, Journal of Applied Physics, Vol. 93, 11, pp. 8793-8841, 2003.
- [11] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 76<sup>th</sup> Edition, New York, 1995.
- [12] B. Luther, et. al., Proc. of IO\* VMIC Conf, p.15, (1993)
- [13] S.Venkatesan, A.V.Gelatos, V.Misra, B. Smith, R.Islam, J.Cope, B.Wilson, D.Tuttle, R. Cardwell, S. Anderson, M. Angyal, R.Bajaj, C.Capasso, P.Crabtree, S.Das, J.Farkas, S.Filipiak, B. Fiordalice, M. Freeman, P.V.Gilbert, M.Herrick, A. Jain, H.Kawasaki, C.King, J.Klein, T.Li, K.Reid, T. Saaranen, C.Simpson, T.Sparks, P.Tsui, R.Venkatraman, D. Watts, E.J.Weitzman, R. Woodruff, I. Yang, N. Bhat, G. Hamilton and Y.Yu, A High Performance 1.8V, 0.20  $\mu$ m CMOS Technology with Copper Metallization, IEDM, IEEE, pp. 769-772, 1997.
- [14] D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsifft, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S.

Lucet, and J. Slattery, Full Copper Wiring in a Sub-0.25  $\mu\text{m}$  CMOS ULSI Technology, IEDM, IEEE, pp. 773-776, 1997.

[15] V.M. Dubin, C.H. Ting, and R. Cheung, Proc. of 14th VMIC Conf., p. 69, 1997.

[16] M. Tan, J.N. Harb, Additive behaviour during copper electrodeposition in solutions containing Cl<sup>-</sup>, PEG, and SPS, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 150 (6), pp. C420-C425, 2003.

[17] T.P. Moffat, D. Wheeler, and D. Josell, Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 151 (4), pp. C262-C271, 2004.

[18] M. Militzer, P. Freundlich and D. Bizzotto, Abnormal grain growth in electrochemically deposited Cu films, Materials Science Forum, Vol. 467-470, pp. 1339-1334, 2004.

[19] J.J. Kim, S-K. Kim, Y.S. Kim, catalytic behaviour of 3-mercaptopropyl sulfonic acid on Cu electrodeposition and its effect on Cu film properties for CMOS device metallization, Journal of electroanalytical chemistry, Vol. 542, pp. 61-66, 2003.

[20] S-K. Kim, and J-J. Kim, Superfilling Evolution in Cu Electrodeposition, dependence on the aging time of the accelerator, Electrochemical and solid state letters, Vol. 7(9), pp. C98-C100, 2004.

[21] V.M. Dubin, Advances in Cu Electroplating for On-Chip Metallization and Packaging, MRS Spring 2008, MRS, San Francisco, 2008.

[22] J.J. Kelly, C. Tian, and A.C. West, Leveling and Microstructural effects of additives for copper Electrodeposition, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146(7), pp. 2540-2545, 1999.

[23] K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka, K. Hayashi, Copper damascene Electrodeposition and additives, Journal of Electroanalytical Chemistry 559, pp. 137-142, (2003)

[24] K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe, Role of additives for copper damascene Electrodeposition: experimental study on inhibition and acceleration effects, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 151(4), pp. C250-C255, 2004.

[25] C.K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, Electromigration of Cu/low dielectric constant interconnects, Microelectronics reliability, Vol. 46, pp. 213-231, 2006.

[26] C.K. Hu, L. Gignac, B. Baker, E. Liniger, R. Yu, Impact of Cu microstructure on electromigration reliability, IITC 2007, IEEE, San Francisco, pp. 93-95, 2007.

[27] C.K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, and C. Sambucetti, Reduced electromigration of Cu wires by surface coating, Applied Physics Letters, Vol. 81 (10), pp. 1782-1784, 2002.

- [28] C.K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, C. Sambucetti, A. Stamper, A. Domenicucci, X. Chen, Reduced Cu interface diffusion by CoWP surface coating, *Microelectronics Engineering*, Vol. 70, pp. 406-411, 2003.
- [29] M. Hauschildt, M. Gall, S. Thrasher, P. Justison, R. Hernandez, H. Kawasaki, P.S. Ho, Statistical analysis of electromigration lifetimes and void evolution, *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, pp. 043523-1 - 043523-9, 2007.
- [30] F. Chen and D. Gardner, Influence of Line Dimensions on the Resistance of Cu Interconnections, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 19, n. 12, pp. 508-510, 1998.
- [31] P.H. Haumesser, S. Maîtrejean, A. Roule, S. Da Silva, G. Passemard, Copper deposition: challenges at 32 nm, *Semiconductor Fabtech*, 29th Edition, pp. 1-5, 2006.
- [32] Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, *Elements de métallurgie physique*, Vol. 2 Physique du métal, p. 412, INSTN – CEN Saclay, 1987.
- [33] I. Stone, On the electrical resistance of thin films, *The Physical Review*, Vol. IV, No I, pp. 1-16, 1898.
- [34] J.J. Thomson, On the theory of electric conduction through thin metallic films, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 11, pp. 120-, 1901.
- [35] K. Fuchs, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 34, pp. 100-, 1934.
- [36] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Advances in Physics*, Vol. 1, no 1, pp. 1-42, 1952.
- [37] A.F. Mayadas and M. Shatzkes, Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films : the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, *Physical Review B*, Vol 1, no 4, pp. 1382-1389, 1970.
- [38] W. Steinhögl, G. Schindler and M. Engelhardt, Unraveling the mysteries behind size effects in metallization systems, *Semiconductor international*, 2005.
- [39] J.F. Guillaumond, L. Arnaud, T. Mourier, M. Fayolle, O. Pesci, G. Reimbold, *International Interconnect Technology Conference 2002 (IITC 2002)*, IEEE, San Francisco CA, 132-134.
- [40] T. Standaert, A. Gabor, A. Simon, A. Lisi, C. Peters, C. Child, D. Kioussis, E. Engbrecht, F. Chen, R. Filippi, G. Lembach, H. Wendt, J. Choi, J. Linville, K. Chanda, K. Kumar, K. Davis, L. Economikos, L. Nicholson, M. Chae, N. Lustig, O. Bravo, P. McLaughlin, R.P. Srivastava, S. Sankaran, *From Process Assumptions to Development to Manufacturing*, MRS Spring 2008, MRS, San Francisco, 2008.
- [41] L.H. Qian, Q.H. Lu, W.J. Kong, K. Lu, Electrical resistivity of fully-relaxed boundaries in nanocrystalline Cu, *Scripta Materialia*, Vol. 50, pg. 1407-1411, 2004.

- [42] I. Nakamichi, The Electrical Resistivity due to Grain Boundary and the Boundary Structure, J. Sci, Hiroshima Univ., Serie A, 54(1), pp 49 – 84, 1990.
- [43] W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, M. Engelhardt, Comprehensive study of the resistivity of copper wires with lateral dimensions of 100 nm and smaller, Journal of Applied Physics, 97, 023706, 2005.
- [44] S.M. Rossnagel, T.S. Kuan, Alteration of Cu conductivity in the size effect regime, Journal of Vacuum Science Technology B, B22, 240 - 247, 2004.
- [45] W. Wu, S.H. Brongersma, M. Van Hove, K. Maex, Influence of surface and grain-boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions, Applied Physics Letters, 84, 2838 - 2840, (2004)
- [46] F. Chen, J. Gambino, T. Sullivan, J. Gill, B. Li, D. Meatyard, Dual Damascene Formation for 45nm Node and Beyond, Advanced Metallization Conference 2005 (AMC 2005), MRS, Warrendale, 103 - 108, 2005.
- [47] W. Zhang, S.H. Brongersma, T. Clarysse, V. Terzieva, E. Rosseel W. Vandervorst and K. Maex, "Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films", Journal of Vacuum Science Technology B, 22.4, 1830 - , 2004.
- [48] K. Hinode, Y. Hanaoka, K. Takeda, S. Kondo, Resistivity Increase in Ultrafine-Line Copper Conductor for ULSIs, Japanese Journal of Applied Physics, 40, L1097 - L1099, (2001).
- [49] W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt, Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range, Physical Review B, 66, 7, 75414, 2002.
- [50] W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, M. Engelhardt, Scaling Laws for the Resistivity Increase of Sub-100nm Interconnects, International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, IEEE, 27 - 30, 2003.
- [51] S. Maîtrejean, R. Gers, T. Mourier, A. Toffoli, G. Passemard, Experimental measurements of electron scattering parameters in Cu narrow lines, Microelectronics Engineering, Vol. 83, pp. 2396-2401, 2006.
- [52] H. Kitada, T. Suzuki, T. Kimura and T. Nakamura, Height Dependant Resistivity of Copper Interconnects in the Size Effect, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 990, 2007.
- [53] T. S. Kuan, C. K. Inoki, G. S. Oehrlein, K. Rose, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, S. M. Rossnagel and C. Cabral, Fabrication and Performance Limits of Sub-0.1  $\mu$ m Cu Interconnects, Proceedings of the Materials Research Society (MRS) Symposium, vol. 612, pp. D7.1.1-8 (2000).
- [54] G. Ramaswamy, A. K. Raychaudhuri, J. Goswami and S A Shivashankar, Large deviation from Matthiessen's rule in chemical vapour deposited copper films and its correlation with nanostructure, Phys. D: Appl. Phys. 30(5), L5-L9, 1997

- [55] Y. Solomentsev, M. Leavy, N. Russell and JD Luttmer, Effects of process variability on line resistance for copper interconnects, Sematech Resistivity Workshop, San Francisco, 2005.
- [56] H.M. Lee, C.C. Shih, T.C. Ko, C.H. Hsieh, H.M. Tsai, W.S. Shue, C.H. Yu, and M.S. Liang, Design and Analysis of the Scattering Effects on the Resistivity of Cu Nano-Line, Sematech Resistivity Workshop, San Francisco, 2005.
- [57] G.B. Alers, J. Sukamoto, S. Park, J. Blackburn, C. Chi, I. Kalinovski, W. Wu, R. Powell, Scattering Mechanisms in Narrow Copper Lines, Sematech Resistivity Workshop, San Francisco, 2005.
- [58] D. Josell, Size-Dependent Electrical Resistivity of Damascene Wires: Model and Experiments, Sematech Resistivity Workshop, San Francisco, 2005.
- [59] C. Durkan and M. E. Welland, Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires, *Physical Review B*, **61**, pp 014215-014219, 2000.
- [60] C. Durkan, M. A. Schneider, and M. E. Welland, "Analysis of failure mechanisms in electrically stressed Au nanowires", *Journal of Applied Physics*, Vol. 86 (3), pp 1280-1286, 1999.
- [61] S. Kalisher, Ueber den Einfluss der Wärmer auf die Molekularstruktur des Zinks, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 14(2), pp. 2747-2753, 1881.
- [62] F.J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallisation and related annealing phenomena*, Pergamon Press, 1995, Oxford.
- [63] J.W. Cahn, The impurity drag effect in grain boundary motion, *Acta Metallurgica*, Vol. 10, no 09, pp 789-798, 1962.
- [64] C. Zener, *Trans. AIME*, Vol. 175, pp. 15- , 1948.
- [65] C. Lingk and M.E. Gross, Recrystallization kinetics of electroplated Cu in damascene trenches at room temperature, *Journal of applied physics*, Vol. 84(10), pg 5547-5553, 1998.
- [66] V. Weihnacht and W. Brückner, Abnormal grain growth in {111} texture thin films, *Thin solid films*, Vol. 418, pg 136-144, 2002.
- [67] P.R. Rios, Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions, *Acta Materialia*, Vol. 45 (4), pp. 1785-1789, 1997.
- [68] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer Simulation of Microstructural Evolution in Thin Films, *The Minerals, Metals & Materials Society Microstructural Science for Thin Films Metallizations in Electronic and Applications*, p.79 (1988).
- [69] C. Detarvernier, S. Rossnagel, C. Noyan, S. Guhan, C. Cabral and Jr and C. Lavoie, Thermodynamics and kinetics of room temperature microstructural evolution in copper films, *Journal of applied physics*, Vol. 94(5), pg 2874-2881, 2003.

- [70] M. Kajihara, W. Gast, Driving Force for grain boundary migration during alloying by DIGN and DIR in binary systems, *Scripta Materiala*, Vol. 38(11), pp. 1621-1627, 1998.
- [71] A.M. Gusak and K.N. Tu, Theory of normal grain growth in normalized size space, *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 3895-3904, 2003.
- [72] J.E. Burke and D. Turnbull, Recrystallization and grain growth, *Progress in Metal Physics*, Vol. 3, pp. 220-292, 1952.
- [73] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta metallurgica*, Vol. 13, no 3, pp. 227-238, 1965.
- [74] V.E. Fradkov, L.S. Shvindlerman, D.G. Udler, Computer simulation of grain growth in two dimensions, *Scripta metallurgica*, Vol. 19, pp. 1285-1290, 1985.
- [75] N.P. Louat, On the theory of normal grain growth, *Acta metallurgica*, Vol. 22, pp. 721-724, 1974.
- [76] C.V. Thompson, Observation of grain growth in thin films, *Microstructural science for thin films, Metallization in electronics applications*, Metals and materials society, p.115, 1988.
- [77] J. Von Neuman, *Metal Interfaces*, p. 108, ASM, Cleveland.
- [78] W.W. Mullins, Two dimensional motion of idealized grain boundaries, *Journal of Applied Physics*, Vol. 27, no. 8, pp. 900-904, 1956.
- [79] J.M.E Harper and K.P. Rodbell, Microstructure control in semiconductor metallization, *Journal of vacuum science technology B*, Vol. 15(4), pg 763-, 1997.
- [80] E.M. Zielinsk, R.P. Vinci and J.C. Brauman, The influence of strain energy on abnormal grain growth in copper thin films, *Applied physics letters*, Vol. 67(8), pg 1078-1080, 1995.
- [81] C.V. Thompson "Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films", *Annual Review Materials Science*, Vol. 30, pg 159-190, 2000.
- [82] J.M. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, Dependence of strain energy on the grain orientations in an FCC-polycrystalline film on rigid substrate, *Applied Surface Science*, Vol. 185, pp. 177-182, 2002.
- [83] C.V. Thompson and R. Carel, Stress and grain growth in thin films, *Journal of mechanical physics solids*, Vol. 44(5), pp. 657-673, 1996.
- [84] F. Ma, J-M. Zhang, K-W. Xu, Surface-energy-driven abnormal grain growth in Cu and Ag films, *Applied Surface Science*, 242, pp. 55-61, 2005.
- [85] P.R. Besser, E. Zschech, W. Blum, D. Winter, R. Ortega, S. Rose, M. Herrick, M. Gall, S. Thrasher, M. Tiner, B. Baker, G. Braeckelmann, L. Zhao, C. Simpson, C. Capasso, H. Kawasaki and E. Weitzman, Microstructural Characterization on inlaid copper interconnect lines, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 30, no. 4, pp. 320-330, 2001.



- [86] W.W. Mullins, Theory of Thermal Grooving, *Journal of Applied Physics*, Vol. 28 (3), pg. 333-339, 1957.
- [87] W.W. Mullins, The effect of thermal grooving on grain boundary motion, *Acta Metallurgica*, Vol. 6 (6), pg. 414-427, 1958.
- [88] Q.-T. Jiang, M. Nowell, B. Foran, A. Frank, R.H. Haveman, V. Parihan, R.A. Augur and J.D. Luttmer, Analysis of copper grains in damascene trenches after rapid thermal processing or furnace anneals, *Journal of electronic material*, Vol. 31(1), Pg 10-15, 2002.
- [89] P. Chaudhari, Grain growth and stress relief in thin films, *Journal of Vacuum Science and technology*, Vol. 9(1), pp. 520-522, 1972.
- [90] Y. Estrin, G. Gottstein, E. Rabkin, L.S. Shvindlerman, Grain growth in thin metallic films, *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 673-681, 2001.
- [91] K. Pantleon and M.A.J. Somers, In situ investigation of the microstructure evolution in nanocrystalline copper electrodeposits at room temperature, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, pg. 114319-1-114379-7, 2006.
- [92] D. Walther, M.E. Gross, K. Evans-Lutterodt, W.L. Brown, M. Oh, S. Merchant and P. Naresh, Room temperature recrystallization of electroplated copper thin films: methods and mechanics, *Materials research society proceeding*, Vol. 612, 2000.
- [93] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper, *Science*, 304, pp. 422-426, 2004.
- [94] L. Lu, L.B. Wang, B.Z. Ding, K. Lu, Comparison of the thermal stability between electrodeposited and cold-rolled nanocrystalline copper samples, *Materials Science and Engineering*, Vol. A286, pp. 125-129, 2000.
- [95] L. Lu, N. R. Tao, L. B. Wang, B. Z. Ding, and K. Lu, Grain growth and strain release in nanocrystalline copper, *Journal of Applied Physics*, Vol.89, no. 11, pp.6408-6414, 2001.
- [96] M. Stangl, J. Acker, S. Oswald, M. Uhlemann, T. Gemming, S. Baunack, K. Wetzig, Incorporation of sulfur, chlorine, and carbon into electroplated Cu thin films, *Microelectronic Engineering*, Vol. 84, pp. 54-59, 2007.
- [97] W. Zhang, S.H. Brongersma, N. Heylen, G. Beyer, W. Vandervost, K. Maex, Geometry effect on impurity incorporation and grain growth in narrow copper lines, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, no. 12, pp. C832-C837, 2005.
- [98] Q.T. Jiang and M.E. Thomas, Recrystallization effects in Cu electrodeposited in fine line damascene structures, *Journal of vacuum science technology B*, Vol. 19(3), pg 762-766, 2001.





## II Outils et dispositifs expérimentaux

<b>II.1</b>	<b>CARACTERISATIONS.....</b>	<b>61</b>
II.1.1	MESURES ELECTRIQUES.....	61
II.1.1.a	Mesure de résistivité dans les motifs étroits.....	61
II.1.1.b	Mesure de résistance électrique de films métalliques.....	63
II.1.2	CARACTERISATIONS PHYSICO - CHIMIQUES.....	65
II.1.2.a	Observation de la microstructure et mesure de taille de grain.....	65
II.1.2.b	Orientation des grains de cuivre.....	71
II.1.2.c	Composition des couches métalliques.....	74
<b>II.2</b>	<b>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>74</b>
II.2.1	EMPILEMENT DANS LES FILMS MINCES.....	75
II.2.2	EMPILEMENT DANS LES LIGNES ETROITES.....	76
II.2.3	RECUTTS DES STRUCTURES.....	79
<b>II.3</b>	<b>SUIVI DE LA TAILLE DE GRAIN PAR LA RESISTIVITE .....</b>	<b>79</b>
<b>II.4</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERENCES CHAPITRE 2 .....</b>	<b>85</b>

Parmi les grandeurs influençant la croissance de grains dans un métal, on retrouve la taille du milieu, ainsi que la composition réelle du matériau. De plus, chaque grandeur que l'on veut observer nécessite ses propres outils de caractérisations.

Le but de ce chapitre est de décrire les procédés expérimentaux permettant la réalisation des échantillons ainsi que les méthodes utilisées pour caractériser physiquement ces échantillons.

Ce chapitre débute par la description des différents outils de caractérisation employés. Il commence par les méthodes de caractérisation électriques utilisées pour les films minces ou les lignes étroites. Puis, les méthodes et outils de caractérisation physico-chimiques sont détaillés.

Une deuxième partie présente les différents empilements utilisés dans les échantillons étudiés. Les méthodes de dépôts et les matériaux employés seront détaillés. Un point particulier s'attachera à la description des contraintes techniques liées à la production de lignes étroites de cuivre dans un environnement semi industriel.

Ce chapitre se termine par la description d'un outil spécifique de comparaison de la taille grain dans des lignes étroites. Cette méthode est basée sur l'identification des différentes contributions à la valeur de résistivité lors de mesures électriques.

## II.1 Caractérisations

Comme détaillé dans le chapitre précédent, pour les lignes de petites dimensions, la résistivité est fonction de la microstructure du métal dont elle est composée. Des informations microstructurales peuvent être tirées des propriétés électriques du cuivre. Ces informations sont complétées par des caractérisations physiques du cuivre. Pour ces techniques d'analyse, les outils classiques doivent être adaptés aux milieux de faible dimension.

### *II.1.1 Mesures électriques*

Les méthodes employées pour caractériser la résistivité dans des lignes étroites et dans les films minces sont différentes. Nous allons les décrire dans cette partie.

#### **II.1.1.a Mesure de résistivité dans les motifs étroits**

Une façon simple d'obtenir la résistivité d'un métal dans un motif serait de mesurer la résistance électrique de l'échantillon et de la rapporter aux dimensions du système à l'aide de la formule (1. 1). Le motif choisi doit permettre de s'affranchir des résistances de contact. On utilise le motif décrit par la Figure 2. 1. Un courant  $I$  donné est injecté dans une ligne de largeur  $w$  et de hauteur  $h$  et on mesure la différence de potentiel induite  $V$  sur une longueur  $L$ .

Pour les lignes très étroites, il est difficile d'apprécier avec certitude la largeur de la ligne par des mesures purement morphologiques. Une solution consiste à utiliser une méthode différentielle. Pour cela, on utilise deux hypothèses :

- la conduction électrique à l'intérieur de la ligne n'est assurée que par le cuivre. Le tantale et le nitrure de tantale de la barrière métallique (Figure 1. 5) n'ont que des influences négligeables sur la conduction [1].
- la variation de résistivité du cuivre est constante avec la température et est constante quelque soit les dimensions du milieu. Actuellement plusieurs études contredisent cette hypothèse [2, 3, 4], il semble que le cuivre ne respecte plus la loi de Matthiessen en confinement électronique. Cependant, ces études ne donnent pas de formulation claire et parfaitement admise de l'évolution de cette variation avec les dimensions. Nous nous fixerons donc sur l'évolution de la résistivité avec la température dans le matériau massif. Selon Lide [5], cette variation vaut :

$$\frac{d\rho}{dT} = 0.00677 \mu\Omega.cm.K^{-1} \quad (2.1)$$

On peut alors dériver l'équation (1. 1) par rapport à la température, ce qui donne :

$$\frac{dR_{elec}}{dT} = \frac{d\rho}{dT} \frac{l}{h * w} \quad (2.2)$$

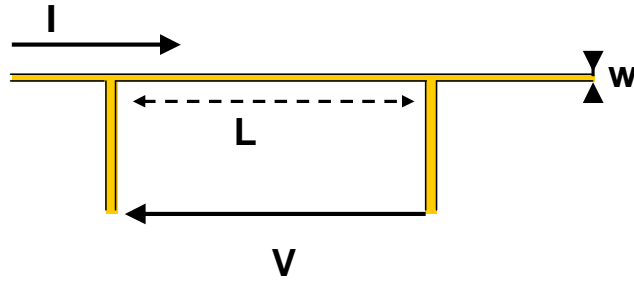
En utilisant des mesures de résistance à différentes températures et en combinant les équations (1. 1) et (2. 2), on peut obtenir les valeurs de la section de ligne et de la résistivité à une température T :

$$\rho_T = R_{elec,T} \frac{\frac{d\rho}{dT}}{\frac{dR_{elec}}{dT}} \quad (2.3)$$

$$h \times w = l \frac{\frac{d\rho}{dT}}{\frac{dR_{elec}}{dT}} \quad (2.4)$$

La largeur de ligne est déduite de ce résultat et de la mesure de la hauteur de ligne lors d'une observation. Cette méthode est appelée la méthode TCR (*Thermal Coefficient Resistance*). Les mesures sont pratiquées à 30 °C et 80 °C pour qu'il n'y ait pas d'impact sur la microstructure après recuit par cette méthode. Les valeurs de résistivités seront données à 30 °C dans le reste du document.

Par défaut ces mesures sont pratiquées sur un testeur paramétrique Keithley 600. Cet équipement permet de faire la mesure sur plusieurs puces d'une plaque de silicium et donc de multiplier le nombre de résultats par plaque de silicium produite, ce qui permet d'augmenter de façon significative le nombre de points de mesure pour des conditions de traitement données. Ainsi, pour une plaque de silicium, soit une condition de traitement, on pratique des mesures sur vingt cinq puces repérées.



**Figure 2. 1 : Vue de dessus schématique du motif utilisé pour la mesure de résistance électrique en fonction de la largeur de lignes  $w$ .**

Notons qu'en utilisant le repérage des puces, on peut connaître la résistivité d'un échantillon après dépôt. Pour ce faire, on pratique une mesure de résistance à basse température quelques heures après le dépôt. Il n'est pas possible de faire la mesure à plus haute température sans être sûr que la microstructure n'évolue pas. On pratique alors un traitement thermique sur les lignes qui stabilise la microstructure aux températures de mesure. La résistivité est mesurée par la méthode TCR, ce qui permet de calculer la section de chaque ligne mesurée, selon (2. 4). En faisant correspondre à chaque ligne sa résistance à basse température après dépôt et son rapport de longueur divisé par la section, on obtient sa résistivité après dépôt.

Pour des mesures plus spécifiques, on pourra utiliser un testeur Agilent 4156 avec une station sous pointes équipée d'un porte-échantillon chauffant. Ici, les puces sont traitées une à une et il est possible de suivre la résistance électrique à différentes températures.

La mesure n'étant pas directe, plusieurs sources d'erreur sont possibles, citons par exemple la contribution possible des autres matériaux que le cuivre à la résistivité, les erreurs de mesure ou encore une variation dans la pente de la résistivité en fonction des dimensions. Hinode [6] a estimé l'erreur totale lors de mesures de ce type. Selon lui, l'erreur induite par ce type de mesure est inférieure à 0.5 %.

### **II.1.1.b Mesure de résistance électrique de films métalliques**

Dans les films métalliques, il n'y a pas de mesure directe de la résistivité. On mesure la résistivité rapportée à l'épaisseur du film, la résistance par carré. Si on discrétise une ligne métallique en  $n$  carrés en vue de dessus, tel que décrit sur la Figure 2. 2, alors la résistance de la ligne est la somme des résistances en série des  $n$  carrés individuels dont elle est composée.

La résistance électrique de chacun de ces carrés de longueur et de largeur égale s'exprime :



$$R_{elec,[l]} = \frac{\rho}{h} \quad (2.5)$$

Cette grandeur a un sens à l'échelle des films minces. La résistance par carré est la résistivité divisée par l'épaisseur du film. Dans ce cas, il est possible de déterminer la résistivité une fois que l'épaisseur du film est déterminée.

La mesure de la résistance par carré est obtenue par une mesure de la résistance en quatre points sur un film mince selon le schéma de la Figure 2. 3. On mesure la tension  $V$  entre les points 2 et 3 dans un champ de courant  $I$  injecté entre les points 1 et 4. La résistance par carré est obtenue par la formule (2. 6).

$$R_{elec,[l]} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (2.6)$$

Dans la pratique, l'équipement utilisé est un RESMAP 168 de CDE. Cet équipement permet de faire des mesures sur plusieurs points d'un film avec une précision de 0.5 %. Ainsi, il sera possible de moyenner les valeurs obtenues.

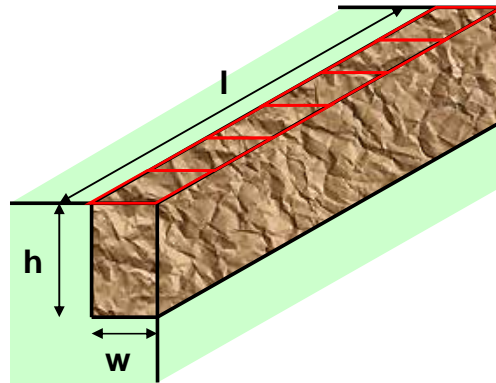


Figure 2. 2 : Décomposition en carrés d'une ligne électrique vue en perspective.

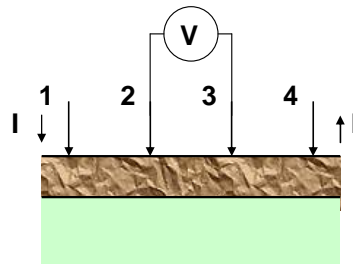


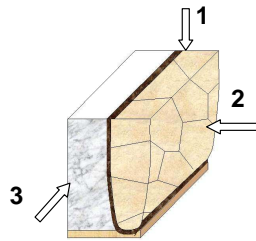
Figure 2. 3 : Schéma de principe de la mesure de la résistance par carré en mesure 4 points.

## ***II.1.2 Caractérisations physico - chimiques***

Dans cette partie, on va s'intéresser aux propriétés microstructurales et physico chimiques du matériau. Les caractérisations pratiquées vont porter sur la mesure de la taille de grain, la détermination de l'orientation cristalline des grains ou encore sur la mesure du type d'impuretés présentes dans le matériau.

### **II.1.2.a Observation de la microstructure et mesure de taille de grain**

Aux échelles étudiées, les tailles de grain sont très petites, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Aussi, pour observer les grains, il faudra utiliser des techniques de microscopie électronique. De plus, dans les lignes étroites, on va s'intéresser principalement l'observation des grains dans le sens de la ligne, la direction 2 sur la Figure 2. 4.



**Figure 2. 4 : Représentation schématique des différentes vues disponibles concernant l'observation de lignes étroites : vue de dessus (1) ; vue longitudinale (2) et en coupe transverse (3).**

### ***Microscopie électronique à balayage (MEB)***

Dans ce type de microscopie, on utilise l'effet d'un balayage électronique sur l'échantillon à caractériser. Des électrons sont émis à partir d'une source, puis ils sont accélérés. Le faisceau électronique ainsi obtenu est condensé puis on lui fait subir un balayage sur l'échantillon (Figure 2. 5). Des électrons vont être émis par l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon (Figure 2. 8). L'image est obtenue par une reconstitution point par point de l'interaction avec les électrons incidents par un balayage du faisceau électronique.

La résolution du microscope est liée à la taille minimale du faisceau que l'on peut obtenir au niveau de l'échantillon. Cette taille est influencée par les différentes lentilles ainsi que par la nature du canon à électrons utilisé. Dans notre cas, le microscope électronique à balayage utilisé, un dual-beam EXPIDA de FEI, est équipé un canon à émission de champ différent du filament

de tungstène présenté sur la Figure 2. 5. Dans ce cas, l'extraction électronique se fait sous l'influence du champ électrique entre l'anode et le cristal monté sur le filament (Figure 2. 6). Les dimensions des cristaux utilisés permettent d'avoir des sources plus petites que les filaments de tungstène. On atteint ainsi une résolution de 3 nm.

D'un usage courant en micro caractérisation, cette méthode est très pratique. Elle ne nécessite pas de traitement préalable particulier sur les surfaces conductrices. Pour les autres types de surfaces, un dépôt préalable d'une fine pellicule métallique est nécessaire.

Diverses interactions peuvent être mises en image selon l'énergie des électrons que l'on choisi d'utiliser en sortie de l'échantillon. Par exemple, les électrons secondaires, peu énergétiques, sont issus de la proche surface de l'échantillon et permettent d'obtenir une vision de la topographie. A l'inverse les électrons rétrodiffusés, plus profonds peuvent donner une image de la cristallinité. Dans nos motifs très fins, il sera difficile d'obtenir un contraste cristallin très marqué entre deux grains adjacents.

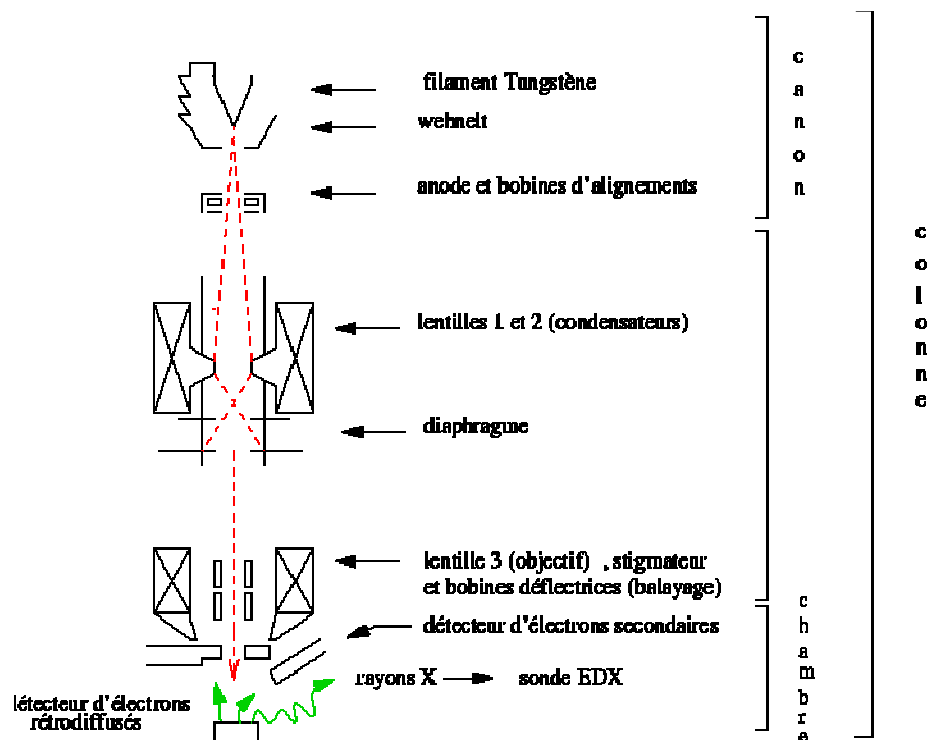


Figure 2. 5 : Schéma d'une colonne d'un microscope électronique à balayage utilisant un filament de tungstène comme canon à électrons.

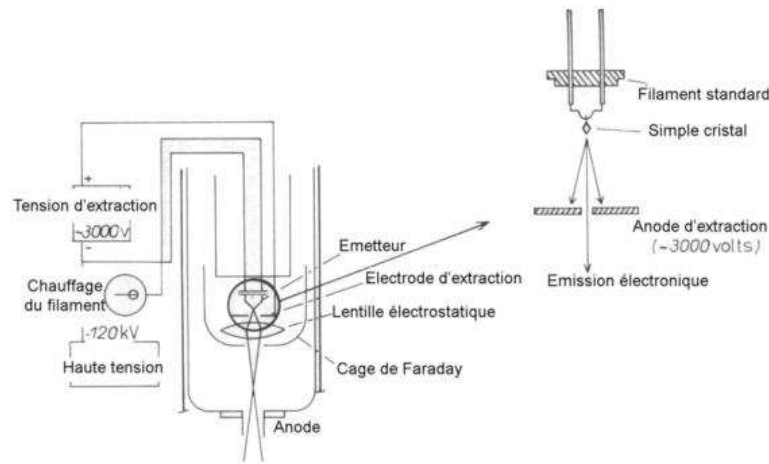


Figure 2. 6 : Description schématique d'un canon à effet de champ.

Un autre inconvénient de cette méthode provient du fait qu'il n'est pas possible de faire de l'imagerie en profondeur. Ce problème n'en est pas vraiment un dans la mesure où il suffit de coupler le MEB à un autre outil permettant de faire des tranchées comme une colonne FIB (*Focused Ion Beam*), décrite ci-après, qui envoie des ions accélérés et focalisés et permet de faire de telles abrasions.

### ***Faisceau d'ion focalisé et microscopie ionique***

La microscopie ionique utilise le même principe de fonctionnement que la microscopie électronique à balayage. Un échantillon est soumis au balayage d'un faisceau ionique focalisé provenant d'une colonne FIB et une image est issue de la reconstitution point par point de l'interaction entre ce faisceau et l'échantillon.

Une colonne FIB est basée sur le même principe que la colonne d'un microscope électronique à balayage. A partir d'une source liquide, un métal, du gallium dans notre cas, est ionisé. Les ions obtenus sont accélérés puis focalisés (Figure 2. 7). Pour permettre d'avoir une microscopie ionique utilisant le principe de balayage, des lentilles défecteurs sont ajoutées.

Les interactions se font directement avec les atomes de la surface qui sont ionisés sous l'effet du rayonnement incident. De ce fait, il y a deux résultats de l'interaction, des ions secondaires et des électrons secondaires. Ces deux rayonnements peuvent être source d'information pour faire de l'imagerie. De même que dans le cas de la microscopie électronique à balayage, une métallisation est nécessaire pour évacuer les charges induites quand l'échantillon n'est pas conducteur.

Du fait de la libération des atomes en surface, les observations sont destructives. Mais c'est aussi de ce point que provient un des intérêts majeur de ce type de microscopie, le contraste cristallographique. Selon l'orientation cristalline de l'échantillon, les ions incidents vont interagir plus ou moins profondément. C'est une conséquence de l'effet de canalisation ionique : plus un plan en surface est dense, moins les ions iront loin dans la matière [7]. Toutefois, le contraste ne donne aucune information d'orientation, seulement des informations comparatives entre deux grains adjacents. Il n'est donc pas possible de faire une distinction nette entre les joints de grain et les macles. Cet aspect destructif est gênant pour l'observation de motifs très fins. Il devient difficile de mettre au point une image avant que le motif ne soit totalement vaporisé sous l'effet du rayonnement ionique.

L'équipement avec lequel ces observations sont pratiquées est un FIB-SEM dualbeam EXPIDA de FEI qui présente une résolution optimale en imagerie de 7 nm avec un faisceau d'ion gallium  $\text{Ga}^+$  utilisant une tension d'accélération de 30 kV. Cette valeur de précision est donnée pour des conditions particulières. Dans la pratique, dans nos structures, on observe une résolution d'une dizaine de nanomètres.

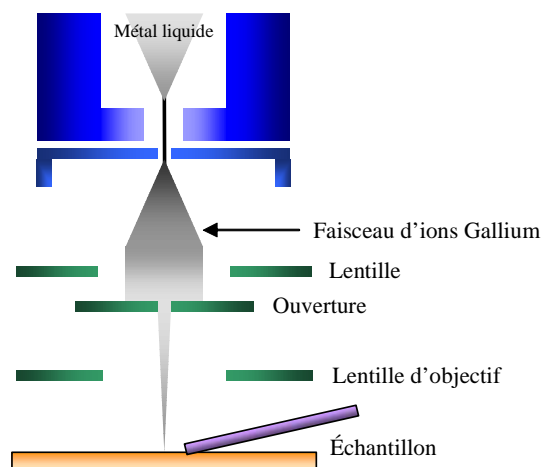


Figure 2. 7 : Schéma de principe d'une colonne d'un faisceau d'ions focalisés (FIB).

### *Microscopie électronique à transmission (MET)*

Une autre façon d'observer un échantillon à l'aide d'un faisceau électronique est d'analyser les électrons qui le traversent quand il est soumis à un rayonnement. Le principe de cette microscopie est de réduire la longueur d'onde utilisée pour l'observation selon le principe du dualisme onde-corpuscule de Louis de Broglie. Cette loi nous dit qu'à tout corpuscule de

quantité de mouvement  $P_{\text{corpuscule}}$  correspond un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{\text{onde}}$  qui lui est inversement proportionnelle par la constante de Planck  $h$ .

$$\lambda_{\text{onde}} = \frac{h}{P_{\text{corpuscule}}} \quad (2.7)$$

Ainsi, les électrons sont accélérés à grande vitesse. Le faisceau est ensuite condensé avant d'interagir avec l'échantillon (Figure 2. 8). La partie transmise du faisceau est récupérée. En refocalisant les électrons, on obtient un agrandissement de notre objet. De plus, dans le plan focal du système, on obtient un cliché de diffraction des électrons dans le matériau qui peut nous permettre d'avoir des informations sur la cristallographie de l'objet (Figure 2. 9).

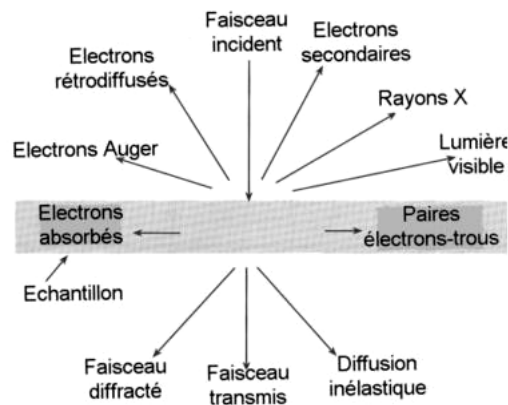


Figure 2. 8 : Différentes interactions entre un faisceau électronique et un échantillon.

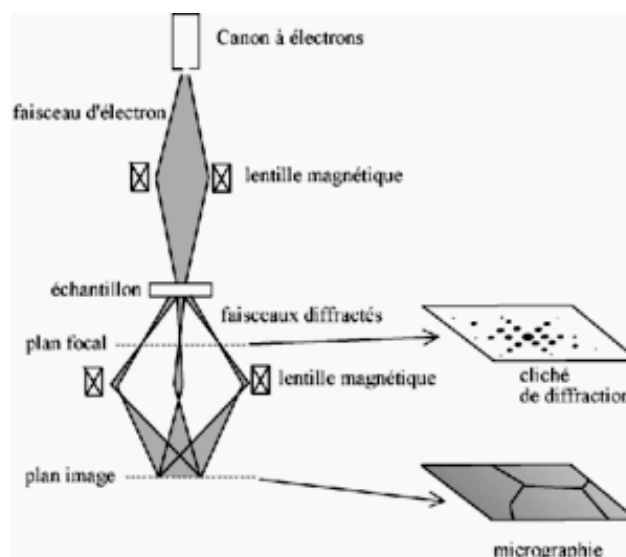


Figure 2. 9 : Représentation schématique d'un microscope électronique à transmission

Pour pouvoir pratiquer ce type d'observations, l'échantillon doit être le plus fin possible pour que les électrons puissent le traverser. Cette dernière condition nécessite une préparation des échantillons avant toute observation. Les échantillons sont mis sous forme de lames. Dans notre cas, les lames d'observations sont extraites d'un échantillon, puis affinées avec un faisceau ionique d'un FIB, une méthode pour affiner des lames TEM est présentée en Annexe A. L'extraction des lames rend cette méthode destructive et longue de mise en œuvre. Aussi, la microscopie électronique à transmission est difficilement applicable de façon systématique.

La microscopie électronique à transmission permet les plus forts agrandissements avec un contraste élevé fortement sensible à l'orientation cristalline. Il est possible de voir les arrangements atomiques et les grains sont visibles même lorsqu'ils sont très petits, ainsi, sur la Figure 2. 17, on distingue des matériaux et des colonnes atomiques à une échelle nanométrique. Cette méthode destructive offre donc de plus grandes perspectives que la précédente mais reste plus difficile de mise en œuvre. L'équipement utilisé est un microscope TECNAI de FEI. Cet équipement présente une résolution de 0.24 nm en microscopie électronique conventionnelle.

### ***Mesure de la taille de grain***

Les tailles de grains sont mesurées par une méthode d'interception. On calcule le nombre de grains que l'on a dans une direction donnée sur une distance donnée, ce qui nous donne une estimation de la taille de grain moyenne dans cette direction. Certains outils nous permettent aussi de faire la mesure de la taille de chaque grain dans une direction donnée. Ces outils permettront d'obtenir l'écart type de la taille de grain. Ainsi, sur la Figure 2. 10, on mesure la taille de chaque grain le long de la ligne verte, qui est dans la direction du passage du courant.

La difficulté principale de ce type de mesure provient de la distinction des grains entre eux. Pour obtenir une mesure fiable, tous les grains doivent être identifiés. Aussi, la technique utilisée en imagerie doit maximiser le contraste selon ce critère. On utilisera alors la microscopie ionique ou la microscopie électronique en transmission. La technique qui est favorisée est la microscopie ionique qui est plus simple de mise en œuvre. Cependant, comme on vient de le voir, il ne sera pas possible de traiter des échantillons fins de cette façon. Aussi, pour les lignes de largeur inférieure à 120 nm, il faudra utiliser la microscopie électronique à transmission.

Comme avec l'imagerie ionique, il n'est pas possible de distinguer un joint de grains d'un joint de macle, tous les changements d'orientation cristalline sont comptés. La taille de grain alors obtenue comprend la taille des macles présentes dans les grains. Le rayon des grains sera considéré comme étant la moitié de la taille des grains.

Pour les mesures de tailles de grain dans les films, la mesure est pratiquée de la même façon. Cependant, on considère que les grains sont des cylindres qui ont leur axe perpendiculaire à l'épaisseur de la couche et qui s'étendent sur toute l'épaisseur du film. Dans ce cas, parler de rayon des grains a un sens. On va rapporter la mesure  $d_{GB}$  au rayon des grains  $R_{GB}$ , ce sera fait par la formule suivante :

$$R_{GB} = \frac{\sqrt{2}}{2} d_{GB} \quad (2. 8)$$

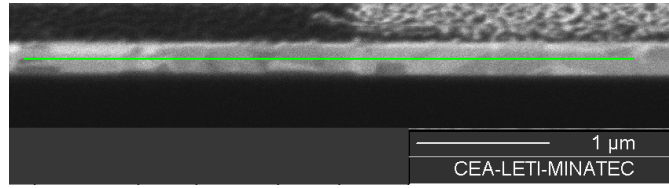


Figure 2. 10 : Exemple d'image obtenue par microscopie ionique sur une ligne de cuivre de 130 nm de large recuite à 150 °C pendant 6 heures observée dans le sens de la ligne.

### II.1.2.b Orientation des grains de cuivre

Deux méthodes ont été utilisées pour permettre la détermination de l'orientation de grains de cuivre. Ces méthodes sont complémentaires dans le sens où une de ces méthodes est utilisée pour déterminer l'orientation locale des grains alors que la seconde va donner une information plus statistique.

#### *Orientation statistique – diffraction des rayons X*

L'orientation des grains de cuivre est déterminée par diffraction des rayons X. Les domaines cristallins sont soumis à un rayonnement X. Il va diffracter selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2. 9)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $n$  un entier (Figure 2. 11). Les rayons X sont choisis pour leur faible longueur d'onde, de l'ordre de la distance interréticulaire des plans atomiques.

Les orientations de grains de cuivre que l'on peut déterminer par cette méthode avec les rayons X issus de la raie  $k\alpha_1$  du cuivre, de longueur d'onde 1,54056 Å, sont données sur la Table 2. 1.



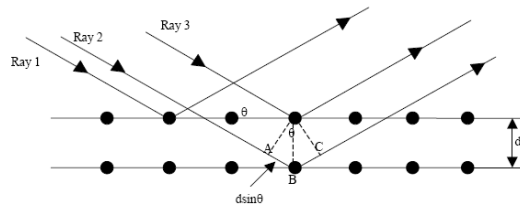


Figure 2. 11 : Diffraction de rayons X arrivant sur un cristal. Selon le chemin optique parcouru dans le cristal des interférences constructives ou destructives vont avoir lieu.

Plan {hkl}			$\theta_{hkl} (k\alpha 1) (^{\circ})$	$2\theta_{hkl} (k\alpha 1) (^{\circ})$
1	1	1	21,65975301	43,31950602
2	0	0	25,22620267	50,45240533
2	2	0	37,065526	74,13105201
3	1	1	44,97200568	89,94401137
2	2	2	47,57728954	95,15457909
4	0	0	58,47214995	116,9442999
3	3	1	68,25876156	136,5175231
4	2	0	72,36326724	144,7265345

Table 2. 1 : Angles de Bragg pour la raie  $k\alpha 1$  du cuivre en diffraction dans du cuivre cristallin.

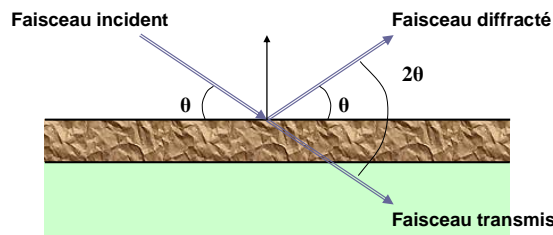


Figure 2. 12 : Schéma du montage d'une diffraction symétrique en  $\theta - 2\theta$  pour un film mince

Dans la pratique, les films seront désorientés par rapport à la normale au plan. Pour des films polycristallins, il ne sera possible que de déterminer les orientations de grain normales au film par un montage symétrique par rapport à la surface du film (Figure 2. 12). L'information que l'on en retire est l'orientation majoritaire, la texture.

Dans des lignes étroites, en général, les tailles de faisceau sont plus importantes que les dimensions d'une ligne unitaire. Ce sera alors l'orientation de grains de plusieurs lignes parallèles qui seront déterminées. Pour éviter toute confusion concernant l'influence du milieu sur l'orientation, la zone scannée doit être uniforme et doit être plus grande que le faisceau incident de rayons X. De plus, dans les lignes, d'autres angles de rotation de l'échantillon vont permettre de déterminer l'orientation des grains de cuivre dans d'autres directions de l'espace. On définit trois directions : la direction normale à la surface de l'échantillon (DN sur la Figure 2. 13), la direction de laminage (DL) et la direction transverse (DT). La direction de laminage est selon la

direction des lignes. La direction transverse est donc perpendiculaire aux flancs de ligne. On définit les angles  $\varphi$  et  $\psi$  comme étant des rotations autour des directions normale et transverse respectivement. Quand ces angles sont tous les deux nuls, le faisceau incident et le détecteur de rayons X sont dans le plan défini par les directions normale et transverse. En se plaçant dans des conditions de diffraction  $\theta - 2\theta$  d'une famille de plan et en balayant l'espace selon les angles  $\varphi$  et  $\psi$ , on pourra connaître la position des plans de cette famille.

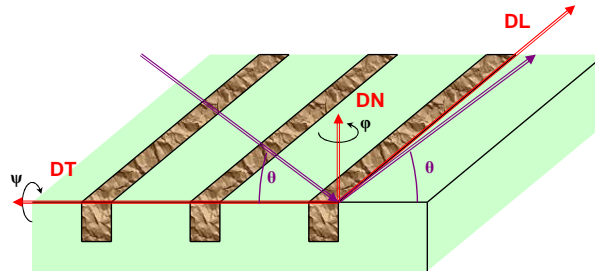


Figure 2. 13 : Représentation des différents angles de diffraction utilisés pour la détermination des différentes directions des grains au sein d'un réseau de lignes étroites parallèles.

### ***Orientation locale de grains - EBSD***

Les phénomènes de diffraction ne sont pas spécifiquement réservés aux rayons X. Les électrons aussi peuvent être diffractés après interaction avec un réseau cristallin. Dans ce cas, les électrons diffractés élastiquement par un cristal en un point donné vont générer une figure particulière fonction de la cristallinité de l'échantillon. La technique d'analyse de ces figures est appelée EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*).

En faisant une mesure point par point au cours d'un balayage dans un MEB, il devient possible de connaître l'orientation cristalline en tout point d'une surface. Les grains sont reconstruits lorsque deux orientations sont communes pour des mesures successives. Cette méthode permet une grande précision de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Chaque mesure pouvant représenter un pixel d'une image MEB. L'intérêt majeur de cette technique est qu'en connaissant de façon locale l'orientation de deux grains, il est possible de savoir s'il existe un lien entre eux, notamment s'il existe une relation de maillage entre eux. Pour cela, il faut connaître les relations angulaires entre les différentes orientations. De plus, cette méthode de reconstruction peut être poussée à plusieurs niveaux de maillage selon des plans différents [8].

L'équipement utilisé est un MEB-FEG 1530 équipé d'une caméra Nordlys qui permet l'acquisition des figures de diffraction.

### II.1.2.c Composition des couches métalliques

La composition des couches est vérifiée par spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy* – ToF-SIMS). Cette méthode de mesure consiste à la pulvérisation des éléments d'une surface sous l'effet d'un faisceau d'ions incidents. Les ions ainsi créés sont accélérés puis analysés dans un spectromètre de masse en temps de vol.

Cette analyse est destructive puisqu'il faut abraser l'échantillon pour en extraire une information. Cette abrasion permet d'obtenir une analyse de la composition de films en fonction de la l'épaisseur. Les couches atomiques d'un échantillon sont alors analysées une à une.

L'équipement disponible est un ION-TOF TOF-SIMS V. Cet équipement utilise des ions Ga et Bi pour générer une analyse. De plus, il est possible de focaliser le faisceau d'ion incident. De cette façon, la composition d'une surface pourra être étudiée point par point et permettre la reconstitution d'une cartographie de la composition d'une couche. Cette méthode présente une résolution spatiale de 15 nm permettant une identification précise de la localisation des impuretés [9].

## II.2 Dispositifs expérimentaux

Les échantillons sont produits en utilisant la ligne de fabrication sur plaque de silicium 200 mm du CEA-LETI-Minatec. Cette ligne de production est composée d'équipements industriels. Les étapes de procédés sont calibrées avant leur utilisation, ce qui laisse peu de liberté pour jouer sur tous les paramètres. Ainsi, on ne pourra pas modifier ni la nature de certaines couches, comme la barrière métallique, ni la nature des traitements thermiques. On pourra essentiellement jouer sur les températures de recuits et sur les épaisseurs de films.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, en microélectronique, les lignes de cuivre sont obtenues par le procédé Damascène. Au cours de ce procédé, décrit sur la Figure 1. 5, l'essentiel du cuivre présent est déposé par voie électrochimique sur une surface préalablement rendue conductrice. Cette méthode de dépôt sera utilisée indifféremment pour produire des lignes et des films.

Une attention particulière a été apportée à la réalisation d'échantillons reproductibles durant les trois ans de l'étude. La reproductibilité des échantillons obtenue sur les équipements est suivie de façon hebdomadaire. On ne doit donc pas attendre de dérive. De plus, la solution d'électrolytes est renouvelée avant chaque dépôt pour éviter les variations de compositions dues à des vieillissements de ses composants. En effet, la présence d'impuretés dans le film est fonction

du vieillissement de ce bain électrolytique. Plus le bain est ancien, plus il y aura d'impuretés incorporées dans le film après dépôt [10]. La solution chimique employée pour déposer le cuivre est une solution médium acide commerciale ST3200 de Rohm & Haas. Cette solution utilise trois additifs pour le dépôt. Le caractère commercial de cette solution exclut une connaissance détaillée de la composition exacte du bain d'électrochimie. Cependant, cette chimie a une composition proche de celle décrite dans le Chapitre 1.

De même, pour ne pas être influencé par les effets des couches sur lesquelles le cuivre est déposé par voie électrochimique, l'empilement métallique est toujours le même. Il est constitué d'une première couche de 5 nm de nitrure de tantale TaN déposé par dépôt par iPVD, suivi d'un dépôt de 7.5 nm de tantale seul déposé lui aussi par iPVD. Le but de ces couches est différent : le nitrure de tantale, amorphe, sert de barrière à la diffusion du cuivre dans le diélectrique ; le tantale, cristallin, sert ici à l'adhésion du cuivre. On dépose par la suite une couche de 80 nm de cuivre par iPVD pour permettre le passage du courant lors de la réaction de réduction du cuivre. Notons que les plaques ne sont pas exposées à l'air entre le dépôt des couches de tantale et nitrure de tantale, et de la couche de cuivre. On cherche ainsi à limiter l'oxydation de ces couches de métal très fines.

### ***II.2.1 Empilement dans les films minces***

Un descriptif de l'empilement sur les films minces est donné sur la Figure 2. 14. Les films de cuivre sont déposés sur une couche de SiO<sub>2</sub> de 100 nm obtenue par oxydation du substrat de silicium. Les couches de TaN et de Ta sont ensuite déposées. Puis la couche de cuivre de 80 nm est déposée par iPVD. Le dépôt électrochimique de cuivre est alors réalisé.

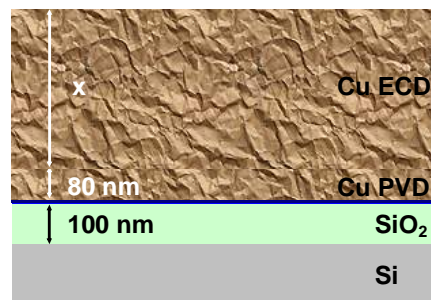


Figure 2. 14 : Descriptif de l'empilement utilisé pour les films minces de cuivre, une épaisseur  $x$  de cuivre est déposée par ECD sur 80 nm de cuivre déposé par PVD. Ces couches de cuivre sont situées sur un empilement de TaN et Ta d'épaisseurs respectives 5 nm et 7,5 nm. Les couches métalliques reposent sur 100 nm de SiO<sub>2</sub> issu de l'oxydation du substrat silicium.

## II.2.2 Empilement dans les lignes étroites

Concernant les lignes étroites, l'enchaînement des étapes de fabrication est décrit sur la Figure 1. 5. Les épaisseurs utilisées sont de 40 nm pour la couche d'arrêt à la gravure suivi d'une couche de  $\text{SiO}_2$  qui va déterminer la hauteur des lignes. La hauteur des lignes est de 250 nm par défaut dans le reste du document. Afin d'affiner les tranchées avant le dépôt de métal, on utilise une technique de remplissage des lignes par du  $\text{SiO}_2$ , tel qu'il est décrit sur la Figure 2. 15. Ce dépôt est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD). Pour une largeur de ligne initiale de 220 nm, il est possible d'obtenir des lignes de 60 nm de large. La Figure 2. 16 nous montre la réduction de la largeur de ligne due à ce procédé de remplissage pour les épaisseurs d'oxyde déposés dans la pratique, 190 nm et 220 nm.

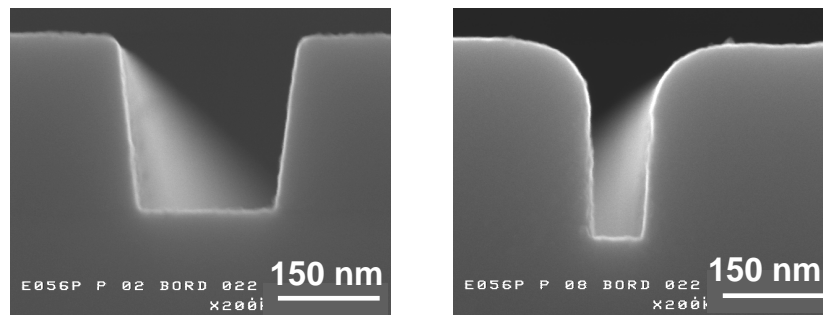


Figure 2. 15 : Réduction de la largeur d'une ligne de 220 nm de large jusqu'à 60 nm de large par un procédé de remplissage par  $\text{SiO}_2$ .

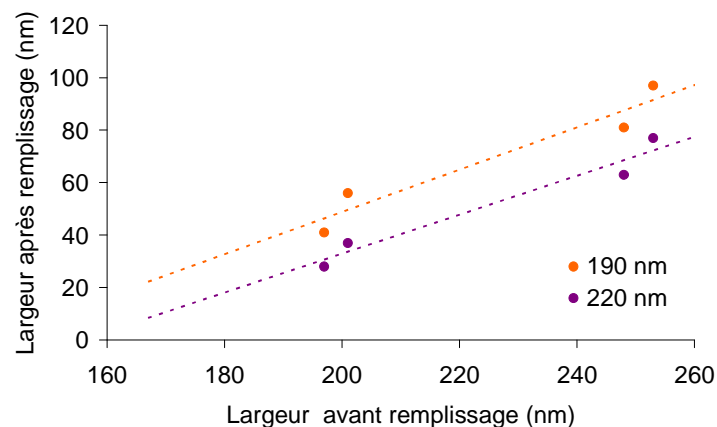


Figure 2. 16 : Réduction de la largeur de tranchées Damascène par le dépôt de  $\text{SiO}_2$  par PECVD. L'effet de deux épaisseurs de  $\text{SiO}_2$  est exploré.

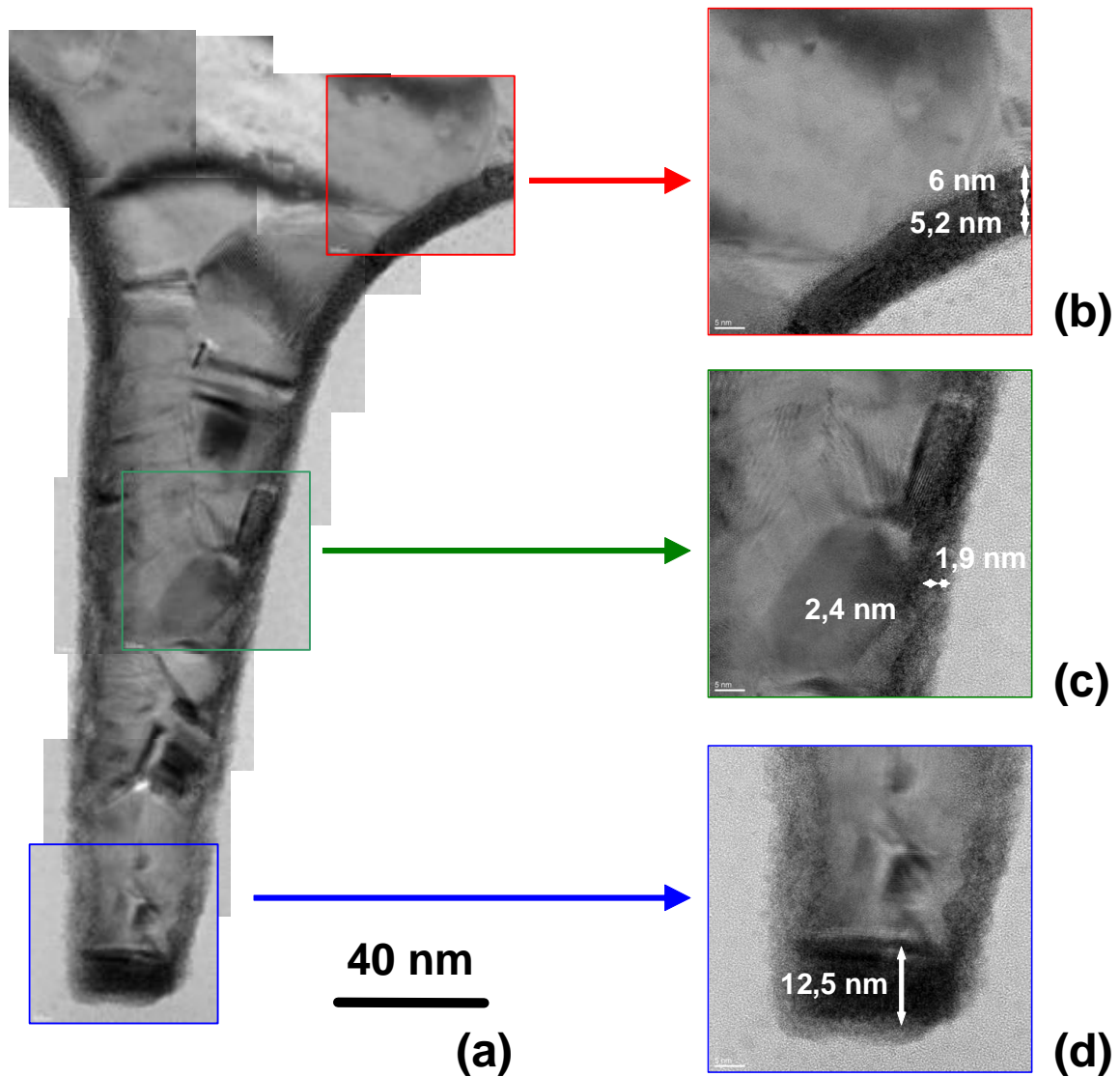


Figure 2. 17 : Observation par microscopie électronique en transmission d'une ligne de cuivre de 70 nm après dépôt. La ligne est reconstituée à partir de plusieurs images (a). Plusieurs images sont utilisées pour mesurer l'épaisseur de la barrière. La mesure est pratiquée en haut de ligne (a), en milieu de tranchée (b) et en fond de ligne (c).

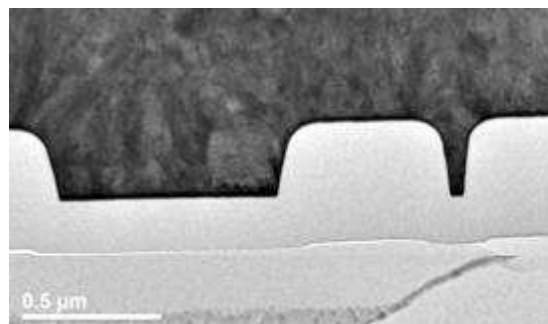


Figure 2. 18 : Vue en coupe d'une ligne étroite entourée par deux lignes larges en microscopie électronique à transmission après le dépôt électrochimique de cuivre.

Les couches métalliques sont déposées par la suite. Les épaisseurs du double empilement de la barrière varient par rapport aux consignes. En effet, le dépôt iPVD pratiqué est sous-conforme dans des structures. Dans des lignes étroites, les épaisseurs de ces couches varient (Figure 2. 17). Les épaisseurs des couches de TaN et de Ta sont respectivement 5 nm et 6 nm sur le haut de la tranchée (Figure 2. 17-b) ; 1.9 nm et 2.4 nm sur le côté de la ligne (Figure 2. 17-c) et ces deux couches sont difficilement distinguables au fond de la tranchée mais la somme de leur épaisseur correspond à l'épaisseur sur film mince de 12.5 nm (Figure 2. 17-d). De même que les couches de TaNTa, la couche de Cu déposée par iPVD subit des variations d'épaisseur sous l'influence de son procédé de dépôt. Cependant, ces variations ne se voient pas après le dépôt du cuivre par voie électrochimique. On n'observe qu'une couche continue de cuivre (Figure 2. 18).

L'épaisseur choisie pour celle de cuivre déposée par voie électrochimique est de 700 nm. La présence d'additifs chimiques au bain électrochimique peut modifier localement cette épaisseur (Figure 2. 19). On voit notamment que l'épaisseur au-dessus de motifs n'est pas plane. Au dessus des lignes larges, on retrouve la somme des épaisseurs des deux couches de cuivre. Au dessus des lignes étroites et à la proximité de ces dernières, l'épaisseur de cuivre est légèrement plus importante : 800 nm contre les 780 nm en consigne. Cette différence peut s'expliquer par l'accumulation des additifs du bain électrochimique dans les motifs (chapitre 1). D'une façon générale, l'épaisseur de cuivre au dessus des motifs est toujours du même ordre, seules quelques légères disparités apparaissent avec les motifs.

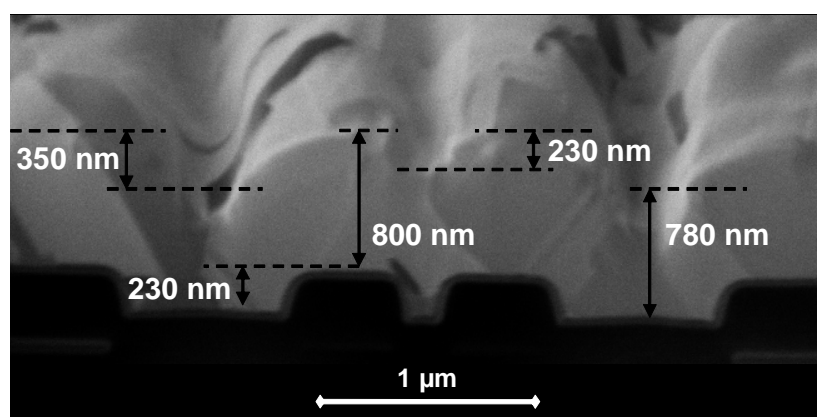


Figure 2. 19 : Vue en coupe de lignes de cuivre avant le polissage mécano chimique en microscopie ionique. Une ligne étroite est encadrée par deux lignes larges. Les différentes épaisseurs sont montrées.

### II.2.3 Recuits des structures

Les recuits des échantillons sont une des étapes sur laquelle on peut agir. Différentes températures peuvent être utilisées. Pour notre étude, on travaille avec un four à convection, un four COMPACT de EATON. Ce four permet de faire des recuits sous un flux de  $N_2$  dans lequel on ajoute 5 % de  $H_2$ . Les recuits sont décomposés en une montée en température, un palier et une descente en température. La vitesse de montée en température est fixée pour tous les recuits à  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / ^{\circ}\text{min}$ . La vitesse de descente en température est rapide : les structures sont placées dans un environnement à température ambiante sous un flux de gaz neutre ( $N_2$ ) jusqu'à refroidissement totale. Seules la durée et la température du palier en température varient.

Les températures de recuits étudiées sont  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les durées des recuits varient de 5 minutes à plusieurs heures. Les cycles thermiques sont plus détaillés dans l'annexe B.

## II.3 Suivi de la taille de grain par la résistivité

Les observations de la microstructure sont longues à mettre en œuvre. Une autre solution est possible pour analyser la taille des grains. Cette méthode consiste à suivre la résistivité d'un matériau en fonction de ses conditions de traitement et des dimensions. Nous allons voir ici comment étudier la taille de grain à partir de telles mesures.

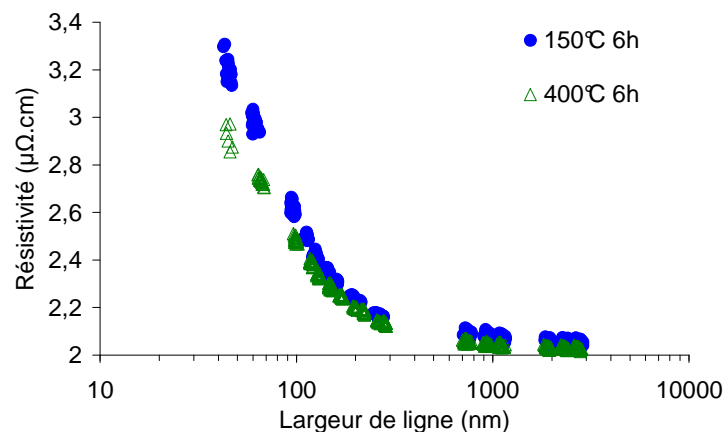
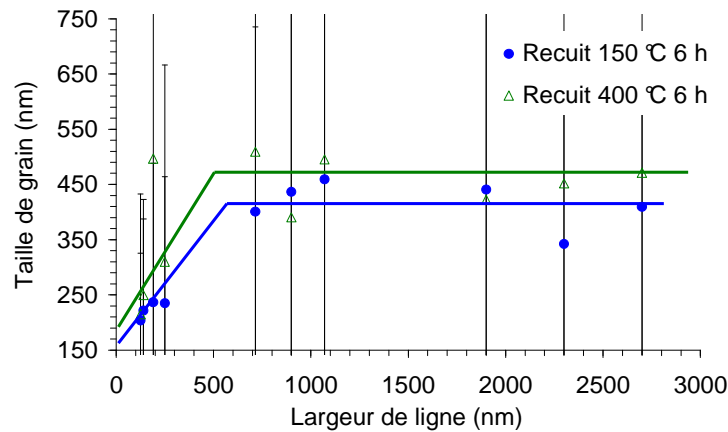


Figure 2. 20 : Valeur de la résistivité en fonction de la largeur de ligne après des recuits à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 6 heures et à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 6 heures. La hauteur de ligne est  $250\text{ nm}$ . La résistivité est mesurée à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .





**Figure 2. 21 : Mesure de la taille de grain en fonction de la largeur de ligne après un recuit à 150 °C pendant 6 heures et après un recuit à 400 °C pendant 6 heures. La dispersion des mesures est représentée.**

La Figure 2. 20 montre les résultats de mesure de résistivité en fonction de la largeur de lignes de cuivre à 30 °C pour deux traitements thermiques différents : un recuit à 150 °C pendant 6 heures et un recuit à 400 °C pendant 6 heures. La résistivité du cuivre augmente fortement lorsque la largeur de ligne devient inférieure à 300 nm. Pour ces dimensions, la résistivité du cuivre est plus basse pour le recuit à 400 °C que pour le recuit à 150 °C. Pour les largeurs supérieures à 300 nm, la résistivité est équivalente après les deux conditions de recuit.

L'augmentation de la résistivité est due au rapprochement des parois des lignes et à la présence de joints de grain. La taille de grain est mesurée après les différents recuits. Les résultats sont exposés sur la Figure 2. 21. Dans un premier temps, on s'aperçoit qu'il y a une grande dispersion de la taille des grains. De plus, il apparaît qu'à motif équivalent, la taille de grain est toujours plus importante après le recuit à 400 °C. Il est possible de faire un rapprochement entre les deux contributions à l'augmentation de la résistivité et les résultats précédents. En effet, on constate que la taille de grain vaut 240 nm dans une ligne de 190 nm de large après un recuit à 150 °C pendant 6 heures qui présente une résistivité de  $2.25 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  et dans une ligne de 100 nm après un recuit à 400 °C pendant 6 heures dont la résistivité est  $2.48 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . La résistivité est plus importante pour la ligne la moins large. Ce qui montre l'effet des flancs de lignes sur la résistivité. D'un autre côté, si on se fixe sur une largeur de ligne de 100 nm, après un recuit à 150 °C pendant 6 heures, la résistivité vaut  $2.62 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour une taille de grain de 200 nm. La résistivité est supérieure à celle mesurée après un recuit à 400 °C pendant 6 heures où la taille de grain est plus importante. Cette différence de valeur de résistivité est due dans ce cas à la microstructure. Cette discussion permet d'aboutir au fait que la résistivité de ligne est plus importante, à motif

constant, lorsque la taille de grain est plus petite. Ainsi, il sera possible de comparer la taille de grain après deux traitements différents pour des motifs semblables.

Le rapprochement entre la taille de grain et la résistivité peut également permettre de déterminer la part de chacune des contributions à la résistivité. Pour cela, on va chercher à quantifier les paramètres  $\rho_0$ ,  $R$  et  $p$  de l'équation (1. 19). L'extraction de ces paramètres peut être problématique dans le sens où il peut exister plusieurs jeux de paramètres possibles qui permettent d'obtenir les valeurs équivalentes aux mesures expérimentales [11, 12].

Pour identifier directement un des paramètres, les échantillons sont surpolis, *i.e.* la hauteur de ligne est réduite par un second polissage mécano-chimique. Dans ce cas, le paramètre de diffusion sur les flancs des lignes est immédiatement déduit. Sur la Figure 2. 22, la différence de résistivité observée entre les deux hauteurs de lignes pour un traitement thermique identique est dû à cette diffusion supplémentaire. Les paramètres de modélisation sont ajustés de façon à être le plus proche possible des valeurs mesurées. L'écart entre les mesures et le modèle est quantifié par le paramètre  $\chi$ . Ce paramètre est issu de la méthode des moindres carrés. Il permet de décrire les corrélations entre une résistivité calculée à partir de la relation (1. 19),  $\rho_{model}$  fonction de la largeur de ligne  $w$  et des paramètres  $(\rho_0, R, p)$  et  $N$  mesures expérimentales  $\rho_i$  pour des largeurs  $w_i$ . Il s'agit de minimiser la valeur  $\chi$  en jouant sur les paramètres  $(\rho_0, R, p)$ . Cette valeur s'exprime selon la relation :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho_{model}(w_i; (\rho_0, R, p)))^2 \quad (2. 10)$$

Comme les mesures de taille de grain sont pratiquées uniquement pour des largeurs de lignes supérieures à 150 nm, le calcul de  $\chi$  ne prend en compte que les largeurs de ligne supérieures à 150 nm. Les paramètres  $(\rho_0, R, p)$  sont donc optimisés pour ces largeurs. L'ajustement de ces valeurs donne les valeurs citées sur la Table 2. 2. Les courbes de modélisation correspondantes sont exposées sur la Figure 2. 22. On s'aperçoit que les courbes modélisées minimisent la résistivité pour les lignes les plus étroites. Pour ces lignes, il peut y avoir une dérive des paramètres de modélisation. L'effet des flancs de ligne étant déjà maximal, la hausse de la résistivité peut être la conséquence d'une hausse de la résistivité intragranulaire ou d'une part plus importante des électrons réfléchis sur les joints de grains ou encore d'une taille de grain plus petite que celle qui est considérée dans la modélisation. Ces trois facteurs d'augmentation de la résistivité peuvent être la conséquence d'une plus grande incorporation d'impuretés dans lignes les plus étroites [13].

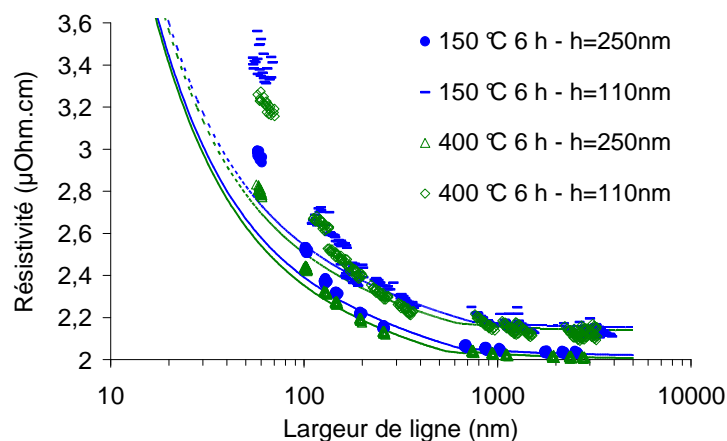
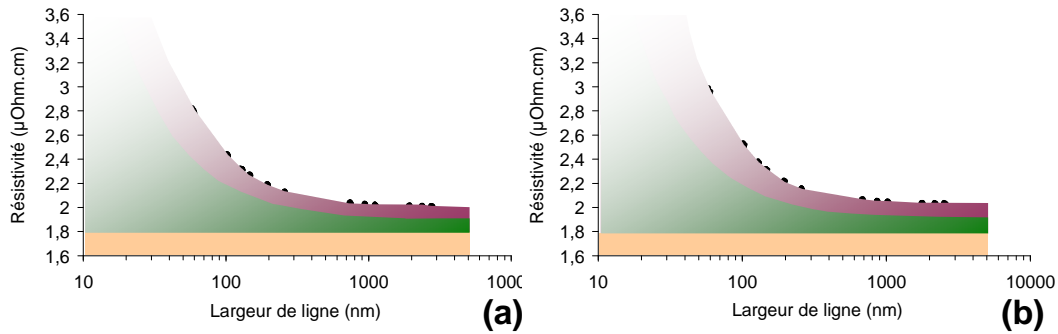


Figure 2. 22 : Mesure de résistivité en fonction de la largeur de ligne pour des échantillons recuits à 400 °C pendant 6 heures et à 150 °C pendant 6 heures. Deux hauteurs de lignes sont présentées. Les valeurs modélisées sont exposées. Les mesures sont présentées à 30 °C.

Recuit	150 °C - 6 h	150 °C - 6 h	400 °C - 6 h	400 °C - 6 h
hauteur (nm)	250	120	250	120
lambda (nm)	37,1	37,1	37,1	37,1
$\rho_0$ ( $\mu\Omega.cm$ )	1,78	1,78	1,78	1,78
$p$	0	0	0	0
$R$	0,3	0,3	0,3	0,3
$\chi$	0,30	0,31	0,17	0,28

Table 2. 2 : Valeurs des paramètres ajustables pour les différents traitements.

Les valeurs ainsi trouvées sont communes aux deux conditions de traitement thermique et aux deux hauteurs de ligne. Une valeur de  $\rho_0$  de 1.78  $\mu\Omega.cm$  est proche de la résistivité du cuivre massif pur à 30 °C : 1.75  $\mu\Omega.cm$  [5]. Si le coefficient de diffusion des électrons sur les surfaces externes  $p$  vaut 0, les surfaces sont très diffusives. Par contre, si l'effet des joints de grain est maximum, le paramètre  $R$  vaut 1. Ici, sa valeur est de 0.3. Ces différentes contributions peuvent être représentées sur un graphique. La Figure 2. 23 montre la répartition de ces contributions en fonction de la largeur de ligne pour les deux conditions de recuits étudiées ici. Il apparaît que la contribution des flancs de ligne est plus importante que celle des joints de grains pour les petites dimensions. La réduction de la part des joints de grains avec le recuit apparaît dans la réduction de la partie violette entre les deux courbes. Cette différence d'importance confirme l'intérêt d'étudier la croissance de grains à ces dimensions.



**Figure 2. 23 : Répartition des différentes contributions à la résistivité en fonction de la largeur de ligne à 30 °C pour des lignes de 250 nm de haut pour deux conditions de recuit : 400 °C pendant 6 heures (a) et 150 °C pendant 6 heures (b). La résistivité du matériau massif est en orange, la contribution des flancs de ligne est en vert et la contribution des joints de grain est en violet.**

## II.4 Conclusion

Les échantillons sont produits sur une ligne industrielle de production de semiconducteurs avec les contraintes associées. A ce titre, il n'est par exemple pas possible de connaître la composition exacte du bain de dépôt électrochimique du cuivre. Par contre, cela nous garantit la reproductibilité de nos échantillons tant au niveau du matériau lui-même qu'au niveau des structures. De plus, l'utilisation d'une ligne industrielle nous permet d'obtenir de nombreux échantillons et de couvrir une large gamme de largeur de lignes, de 50 nm à 3 μm.

Plusieurs outils sont disponibles pour l'étude du cuivre dans les milieux étroits. Tout d'abord, il est possible de faire une caractérisation directe du matériau avec des outils de caractérisation physique. Il sera alors possible d'observer et de mesurer directement la taille de grain, par exemple, mais aussi de situer l'orientation cristalline des grains ou encore d'analyser la contamination du matériau.

Il est possible également d'obtenir des informations microstructurales par l'étude de la résistivité du matériau en fonction du traitement subi. La comparaison de la résistivité à motif constant permet une étude de la microstructure entre différents échantillons. Plus la résistivité est élevée, plus la taille de grain est petite.

Les différentes contributions à la résistivité ont été déterminées. Les paramètres permettant la mise en équation de la résistivité ont été déterminés. Ils sont indépendants du traitement subi et des dimensions du milieu. Ces paramètres valent respectivement (1.78 μΩ.cm, 0.3 et 0) pour ( $\rho_0$ ,  $R$ ,  $p$ ). La diffusion sur les flancs de lignes est le phénomène prépondérant à l'accroissement de la résistivité. Pour les lignes les plus étroites, il est possible que l'effet de joints de grains ou des impuretés dans les grains de cuivre interfèrent. Toutefois, dans le reste de

l'étude, ce sont les paramètres que l'on a déterminé ici que l'on utilisera pour faire correspondre la taille de grain à des mesures de résistivité.

## Références Chapitre 2

- [1] J.F. Guillaumond, Etude de la résistivité et de l'électromigration dans les interconnexions destinées aux technologies des nœuds 90 nm – 32 nm, Thèse de doctorat, spécialité micro et nano électronique, Grenoble, 2005.
- [2] X. Federspiel, D. Ney, V. Girault, Accurate method for determination of interconnect cross section, IIRW final report, pg 133-134, 2005.
- [3] A.E. Yarimbiyik, H.A. Schafft, R.A. Allen, M.E. Zaghloul, D.L. Blackburn, Modeling and simulation of resistivity of nanometer scale copper, *Microelectronics Reliability*, 46, pp 1050-1057, 2006.
- [4] S.H. Brongersma, and W. Zhang, Surface scattering Revisited: Dimensional and Low Temperature Trends, Conference Proceeding AMC XXII, San Diego, MRS, pp 77-85, 2006.
- [5] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 76<sup>th</sup> Edition, New York, 1995.
- [6] K. Hinode, Y. Hanaoka, K. Takeda, S. Kondo, *Jap. J. Appl. Phys.*, 40 (2001), L1097-L1099.
- [7] Y. Yahiro, K. Kaneko, T. Fujita, W.-J. Moon and Z. Horita, "Crystallographic orientation contrast associated with Ga<sup>+</sup> ion channelling for Fe and Cu focused ion beam method" *Journal of Electron Microscopy*, 53, 5, 571 - 576, 2004.
- [8] C. Cayron, B. Artaud, L. Briottet, Reconstruction of parent grains from EBSD data, *Materials Characterization*, Vol. 57, pp. 386–401, 2006.
- [9] J.B. Barnes, V. Carreau, S. Maitrejean, ToF-SIMS imaging of Cl at Cu grain boundaries in interconnects for microelectronics, *Journal of Applied Surface Science*, ..., 2008.
- [10] M. Stangl, J. Acker, S. Oswald, M. Uhlemann, T. Gemming, S. Baunack, K. Wetzig, Incorporation of sulfur, chlorine, and carbon into electroplated Cu thin films, *Microelectronic Engineering*, Vol. 84, pp. 54-59, 2007.
- [11] S. Maitrejean, R. Gers, T. Mourier, A. Toffoli, G. Passemard, Experimental measurements of electron scattering parameters in Cu narrow lines; *Microelectronic Engineering*, Vol. 83, pp. 2396–2401, 2006.
- [12] J.F. Guillaumond, L. Arnaud, T. Mourier, M. Fayolle, O. Pesci, G. Reimbold, International Interconnect Technology Conference 2002 (IITC 2002), IEEE, San Francisco CA, 132-134.
- [13] S. Maitrejean, T. Mourier, P. Chausse, V. Safraoui, P. Holliger, M. Cordeau, J. Torres, Cu resistivity in narrow lines: impact of electroplating chemistry on grain boundaries contribution, *Advanced-Metallization-Conference-2006-AMC-2006.-Proceedings*, pp. 83-89, Materials Research Society, Warrendale, PA, USA.









# III Croissance de grains dans les milieux confinés en dimensions

<b>III.1</b>	<b>CROISSANCE DE GRAINS DANS DES FILMS MINCES.....</b>	<b>89</b>
III.1.1	EFFETS THERMIQUES ET GEOMETRIQUES SUR LA CROISSANCE DE GRAIN DANS LES FILMS MINCES .....	89
III.1.1.a	<i>Température de recuit et croissance de grain .....</i>	<i>89</i>
III.1.1.b	<i>Effets de l'épaisseur de films minces sur la croissance de grains .....</i>	<i>93</i>
III.1.2	SUIVI DE LA CROISSANCE DE GRAINS DANS UN FILM MINCE EN VIEILLISSEMENT .....	94
III.1.3	CONCLUSION .....	100
<b>III.2</b>	<b>CROISSANCE DE GRAINS DANS DES LIGNES .....</b>	<b>101</b>
III.2.1	MISE EN EVIDENCE DES EFFETS DE LA TEMPERATURE DANS LES LIGNES ETROITES.....	101
III.2.1.a	<i>Expériences réalisées .....</i>	<i>101</i>
III.2.1.b	<i>Résultats.....</i>	<i>102</i>
III.2.1.c	<i>Discussion – taille des grains dans les lignes .....</i>	<i>114</i>
III.2.2	CARACTERISATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DANS LA CROISSANCE DE GRAINS DANS LES LIGNES ETROITES .....	117
III.2.2.a	<i>Mise en évidence de l'énergie d'activation dans les lignes étroites .....</i>	<i>117</i>
III.2.2.b	<i>Résultats et discussion .....</i>	<i>123</i>
<b>III.3</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>132</b>
	<b>REFERENCES CHAPITRE 3 .....</b>	<b>134</b>

La croissance de grains dans les milieux confinés est un phénomène étudié tant de façon théorique qu'expérimentale, pour des raisons aussi bien fondamentales qu'applicatives. Toutefois, ce phénomène est fortement dépendant des conditions de traitement ainsi que de la nature du dépôt utilisé. Ce chapitre expose les résultats concernant les évolutions microstructurales dans les films minces et dans les lignes étroites, dans nos structures et dans nos conditions propres de dépôt et de traitement.

La première partie de ce chapitre porte sur les évolutions microstructurales dans les films minces. L'influence de l'épaisseur du film et de la température de recuit sur la taille de grain et sur la texturation des films est mise en évidence. De plus, un point particulier de cette partie porte sur la phénoménologie de ces évolutions à travers un suivi *in situ* du phénomène.

La seconde partie de ce chapitre porte sur les évolutions microstructurales dans les lignes étroites. De même que dans la partie précédente, nous décrivons l'effet de la température et des dimensions de confinement sur la taille et sur l'orientation des grains. Cette partie se poursuit par l'application d'une technique de caractérisation utilisée pour quantifier la mobilité et l'énergie d'activation intervenant dans la croissance de grains dans ces milieux.

Ce chapitre se conclut par une discussion sur les évolutions microstructurales dans ces milieux en fonction du degré de liberté dimensionnel laissé à la croissance de grain.

### III.1 Croissance de grains dans des films minces

#### III.1.1 Effets thermiques et géométriques sur la croissance de grain dans les films minces

##### III.1.1.a Température de recuit et croissance de grain

Les effets de la température et de la durée de recuit sur l'état de films de cuivre ont été observés pour des films où l'épaisseur déposée par voie électrochimique est de 730 nm. L'évolution de la taille de grain est suivie à travers la comparaison de la résistivité. Ces mesures sont reportées sur la Table 3. 1. De même, on reporte la diminution relative de résistance électrique pour les différents recuits afin de s'affranchir d'éventuelles variations d'épaisseur entre les différents films. A partir d'une résistivité initiale élevée, on atteint rapidement (en quelques minutes) une résistivité plus faible d'environ 20 %. Ainsi, les valeurs de résistivité après recuit sont proches des valeurs de résistivité du matériau massif à gros grains mesurées à cette température :  $1.726 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  [1].

Température de recuit	Après dépôt	150 °C	400 °C
Palier de 5 minutes	2.27	1.81 (-16.3 %)	1.76 (-17.7 %)
Palier de 30 minutes		1.80 (-16.2 %)	1.77 (-18.2 %)
Palier de 6 heures		1.80 (-16.9 %)	1.75 (-18.8 %)

Table 3. 1 : Résistivité mesurée en  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  après un recuit pour des films composés d'une épaisseur de cuivre déposé par voie électrochimique de 730 nm. Les mesures de résistivité sont pratiquées à 22 °C sur film de cuivre déposé sur une plaque de 200 mm de diamètre. Elles sont la moyenne des résultats pour 16 points répartis sur à une distance de 37.4 mm du centre des plaques. La réduction relative de résistance par rapport à la résistance après dépôt est donnée entre parenthèses.

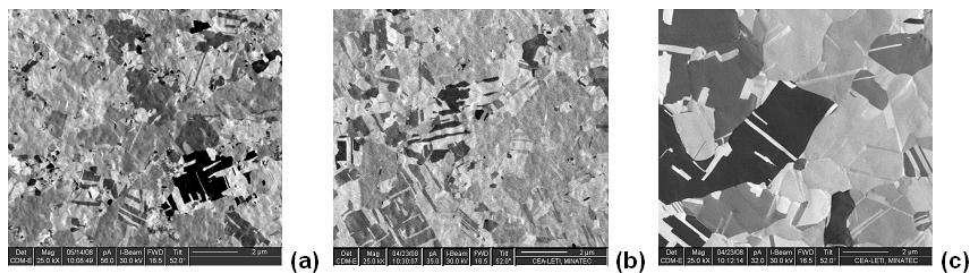


Figure 3. 1 : Observation de la microstructure de films de cuivre de 730 nm d'épaisseur par microscopie ionique après recuit à 150 °C pendant 5 minutes (a), à 150 °C pendant 6 heures (b) et à 400 °C pendant 6 heures (c).

Traitement thermique	150 °C – 5 minutes	150 °C – 6 heures	400 °C – 6 heures
Rayon des grains (nm)	$300 \pm (280)$	$500 \pm (430)$	$600 \pm (580)$
Vitesse des joints de grains (nm/min)	52	$> 1.3$	$> 1.7$

**Table 3. 2 : Taille de grain obtenue par mesure directe après des recuits à 150 °C pendant 5 minutes et 6 heures et à 400 °C pendant 6 heures pour des films de 700 nm d'épaisseur. Une vitesse de mouvement de joint de grain, moyennée sur la durée du recuit, est donnée à titre indicatif, en considérant un rayon initial de 35 nm.**

Dans le même temps, sur ces structures, un accroissement général de la taille des grains est observé (Figure 3. 1). Cette taille s'accroît entre les recuits à 150 °C pendant 5 minutes et 6 heures. Après un recuit à 400 °C pendant 6 heures, la taille de grain est clairement plus importante qu'après les deux autres conditions de recuit. Sur ces images, il ne semble pas y avoir de distribution bimodale de taille de grain, ce qui semble exclure une croissance anormale de grain dans nos films. Des mesures ont été effectuées après les recuits à 150 °C pendant 5 minutes et 6 heures et après le recuit à 400 °C pendant 6 heures, elles sont regroupées sur la Table 3. 2. Le calcul de ces tailles de grains se fait indépendamment de la nature des joints. Relier la taille de grain à la résistivité revient à considérer implicitement que tous les joints de grain ont la même contribution. En particulier, on suppose que les joints de macles ont un effet équivalent aux autres joints de grains sur la résistivité, ce qui n'est pas clairement établi. Cela ne portera pas à conséquence si la proportion de joints de macles reste faible. Au cours du recuit à 150 °C, le rayon des grains s'accroît fortement puisqu'il passe de 300 nm à 500 nm entre 5 minutes et 6 heures. Cette dernière taille, équivalente à la hauteur du film correspondrait un état stabilisé de la microstructure selon C.V. Thomson, pour lequel l'ancrage par les surfaces équilibre la force capillaire de croissance [2]. Cette taille est légèrement inférieure à celle obtenue après un recuit à 400 °C pendant 6 heures qui est mesurée à 600 nm.

La diminution de la résistivité correspondrait alors à l'accroissement de la taille de grain. Lorsque l'on atteint des tailles de grains de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, l'impact des joints de grains sur la résistivité devient négligeable. En effet, la taille de grain devient très supérieure au libre parcours moyen des électrons qui est de l'ordre de 40 nm à température ambiante. Ainsi, la différence entre la résistivité de ces films et celle du matériau à gros grains devient très faible.

Les analyses des films en diffraction des rayons X nous révèlent des informations sur leur orientation cristalline. Les diagrammes de diffraction en  $\theta$ -2 $\theta$ , malgré de nombreux pics parasites, montrent que l'on retrouve les orientations  $\{111\}$  et  $\{200\}$  après les recuits à 150 °C et à 400 °C pendant 6 heures (Figure 3. 2). Sur ces graphes, on s'aperçoit que le rapport d'intensité des pics de diffraction des plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  varie avec le recuit : pour un recuit à 150 °C pendant 6 heures, le pic de diffraction des plans  $\{111\}$  est bien plus intense que celui des grains d'orientation  $\{200\}$ , le rapport de leurs intensités vaut 10. Après un recuit à 400 °C pendant 6 heures, cette valeur est de 4. Que ce rapport d'intensité soit plus faible après le recuit à 400 °C nous indique une plus grande couverture surfacique des plans  $\{200\}$ . Ce résultat va dans le sens des observations de C.V. Thompson sur la texturation des films minces [2] : plus l'énergie mécanique stockée est importante au moment de la croissance de grain, plus grande est l'importance des plans  $\{100\}$ , comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1.

Le cuivre déposé par voie électrochimique peut conduire à la présence de contaminants. Ces contaminants sont issus du procédé de dépôt comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. On s'attend à trouver du chlore, du soufre et des composés organiques, à travers du carbone, présents lors du dépôt électrochimique de cuivre. Les signaux de ces contaminants sont suivis après un recuit à 400 °C par analyse en ToF-SIMS sur une zone de 80  $\mu\text{m}$  de côté. La Figure 3. 3 nous montre que le taux des différents contaminants est constant sur l'épaisseur d'un film de 730 nm. Ces taux restent faibles : le carbone et le soufre restent à des niveaux de traces, sur l'épaisseur du film, on ne détecte que quelques coups par secondes pour ces impuretés. Le niveau de chlore est un peu plus marqué, mais reste faible.

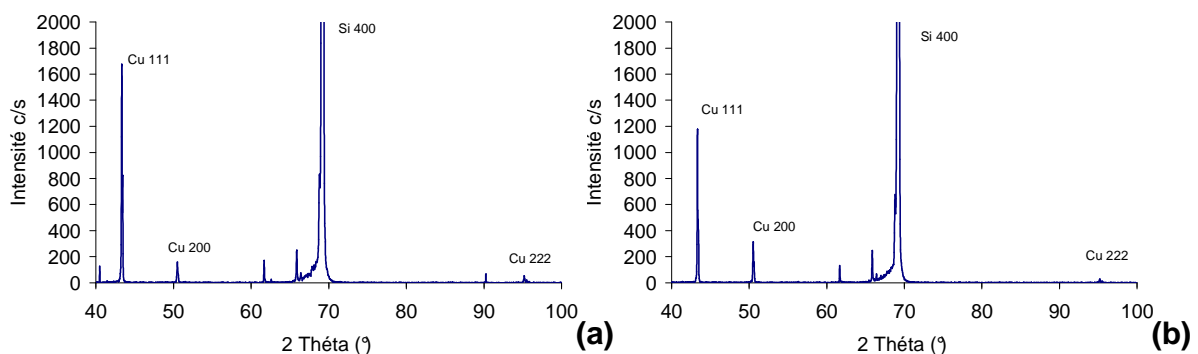


Figure 3. 2: Spectre de diffraction de rayons X de films de cuivre de 700 nm d'épaisseur recuits à 150 °C pendant 6 heures (a) et à 400 °C pendant 6 heures (b). Les orientations cristallines identifiées sont montrées sur les graphes.

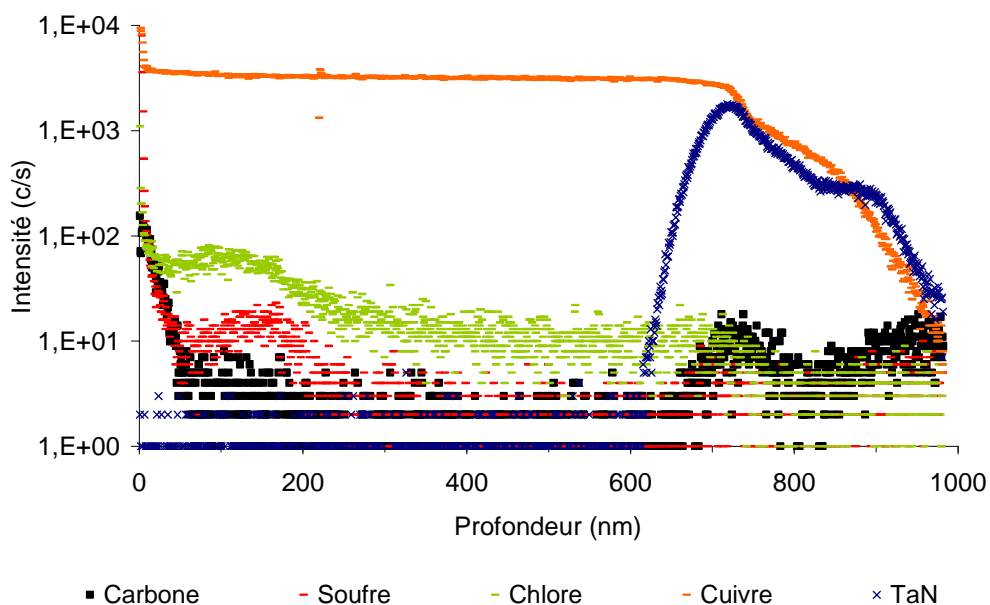


Figure 3. 3 : Signaux du carbone, du soufre, du chlore, du cuivre et du nitrure de tantale obtenus par tof-SIMS sur des carrés de  $80 \mu\text{m}$  de côté pour un film de cuivre de  $730 \text{ nm}$  d'épaisseur recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

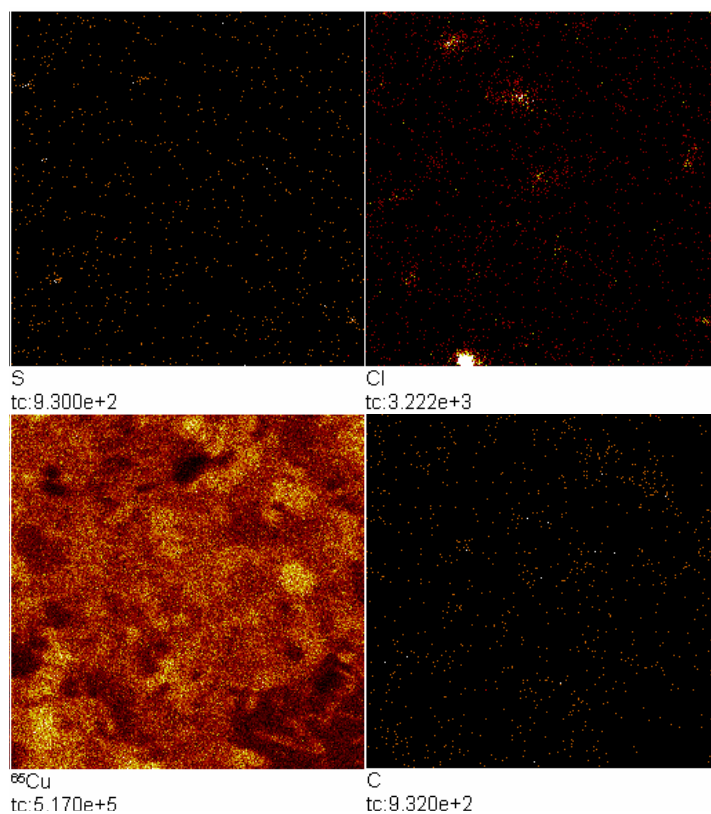


Figure 3. 4 : Images en vue de dessus d'un film de cuivre après un recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 6 heures selon les différents contaminants en tof-SIMS. Les carrés font  $31 \mu\text{m}$  de côté.

La Figure 3. 4 nous montre la répartition des impuretés dans le plan pour un film de cuivre recuit à 400 °C pendant 6 heures. Le carbone et le soufre sont répartis de façon uniforme sur le plan du film. Par contre, le chlore semble former des agrégats localisés sur la surface analysée. De plus, la répartition du cuivre, qui est uniforme dans les faits, laisse apparaître un contraste. Ce contraste est révélateur de la cristallographie du film [3]. L'orientation des grains joue sur l'intensité du cuivre émis sous l'influence du faisceau ionique. Selon leur orientation, les grains vont émettre plus ou moins d'ions secondaires. La superposition des images du chlore et du cuivre semble alors montrer que les agrégats de chlore se trouvent sur les joints de grains du cuivre après un recuit à 400 °C pendant 6 heures.

### III.1.1.b Effets de l'épaisseur de films minces sur la croissance de grains

Pour évaluer ces effets, on se fixe des conditions de recuit particulières, à 150 °C pendant 6 heures, et on observe les évolutions microstructurales pour différentes épaisseurs de film. Il apparaît que la taille de grain est plus importante pour les films les plus épais. Le rayon moyen des grains est croissant avec l'épaisseur des films et leurs valeurs sont proches (Table 3. 3).

Pour ces films, les analyses en diffraction des rayons X nous révèlent que pour un film de 230 nm d'épaisseur. On retrouve les plans {111} du cuivre parallèles au substrat, mais aucune trace des plans {200} caractéristiques de l'influence des contraintes thermiques sur la texturation (Figure 3. 5 – a). Cette dernière orientation est présente pour les films plus épais et l'importance de son pic de diffraction est d'autant plus grande que le film est épais (Figure 3. 5 – b et Figure 3. 2 – a). De plus, pour un film de 230 nm recuit à 400 °C pendant 6 heures, on ne retrouve pas le pic de diffraction caractéristique des plans {200}. On en déduit donc que l'importance relative des forces motrices liées aux effets de surface et aux contraintes thermiques est modifiée avec l'épaisseur des films. Pour les films de faibles épaisseurs traités ici, ce sont les effets de surfaces qui imposent la texture pour des températures de recuit inférieures ou égales à 400 °C.

Epaisseur du film (nm)	250	460	730
Rayon des grains (nm)	280 ± (230)	330 ± (200)	500 ± (430)
Vitesse des joints de grains (nm/min)	> 0.6	> 1.2	> 1.3

**Table 3. 3 : Mesures de rayons de grains de cuivre en fonction de l'épaisseur d'un film mince après un traitement thermique à 150 °C pendant 6 heures. La vitesse d'évolution des joints de grains est donnée à titre indicatif en moyennant la croissance sur la durée du recuit.**



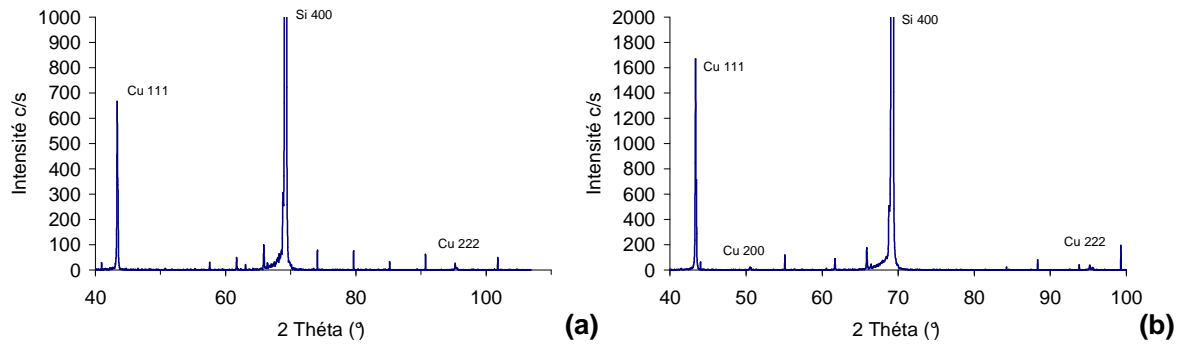


Figure 3. 5 : Spectre de diffraction de rayons X de films de cuivre recuits à 150 °C pendant 6 heures d'épaisseur 250 nm (a) et à 460 nm (b). Les orientations cristallines identifiées sont montrées sur les graphes.

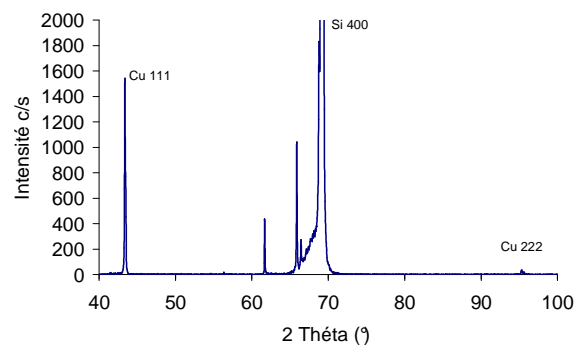


Figure 3. 6 : Spectre de diffraction en rayons X d'un film de 250 nm d'épaisseur après un recuit à 400 °C pendant 6 heures.

### III.1.2 *Suivi de la croissance de grains dans un film mince en vieillissement*

Le vieillissement du cuivre déposé par voie électrochimique ou *Self Annealing* permettent d'obtenir une réduction de la résistivité du film par une croissance de grain à température ambiante. Nous utilisons ici ce phénomène pour étudier l'évolution de grains de cuivre dans un film mince et suivre l'effet de leur croissance sur la résistivité du matériau.

La vitesse d'évolution des propriétés du cuivre par ce moyen dépend de l'épaisseur du film [4]. Plus le film est épais, plus les phénomènes se produisent rapidement. Aussi, nous choisissons pour cette expérience, afin d'en limiter la durée, une épaisseur déposée par voie électrochimique assez importante, 700 nm. Avec cette épaisseur, il n'y a plus d'évolution de la résistivité électrique après cinquante jours (Figure 3. 7).

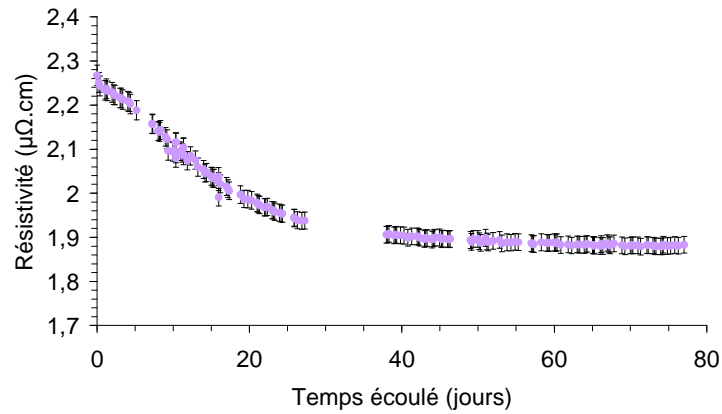


Figure 3. 7 : Evolution de la résistivité en fonction du temps pour un vieillissement pour un film de cuivre de 730 nm d'épaisseur. Les mesures de résistance sont pratiquées à 22 °C.

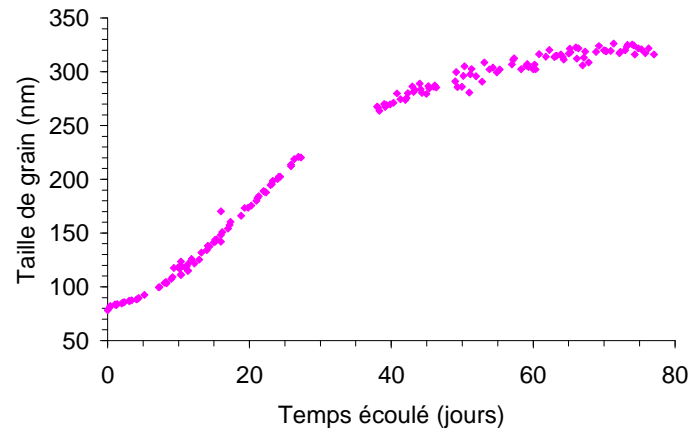


Figure 3. 8 : Evolution de la taille de grain en fonction du temps en vieillissement pour un film de 730 nm d'épaisseur. La taille de grain est évaluée à partir de la résistivité mesurée et des paramètres déterminés au chapitre 2.

La décroissance de résistivité observée s'explique par une augmentation de la taille de grain moyenne. La résistivité à laquelle se stabilise le cuivre est assez élevée 1.88  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  par rapport à la valeur de 1.73  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour le matériau massif à la température de mesure [1] et aux 1.79  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  observés après un recuit à 150 °C pendant 6 heures pour un film de 730 nm d'épaisseur.

A partir des mesures de résistivité et des paramètres ( $\rho_0$ ,  $R$ ,  $p$ ), déterminés au chapitre 2, qui lient la résistivité aux grandeurs géométriques du milieu, il est possible d'extraire la taille de

grain à tout instant en se basant sur les équations (1.15) et (1.17). La taille de grain initiale ainsi obtenue est de l'ordre de 80 nm (Figure 3. 8). Après une évolution lente de la taille de grain pendant cinq jours, la taille de grain s'accroît rapidement et se stabilise à environ 320 nm après soixante jours. La vitesse d'évolution de la taille des grains est maximale entre dix et quarante jours, le rayon des grains passe de 83 nm à 191 nm. Sur cette période, la vitesse moyenne de croissance de grains est alors de 0.0025 nm / min.

Des résultats du suivi de l'évolution microstructurale par EBSD sont donnés sur la Figure 3. 9. Après le dépôt, les grains sont de petite taille et il est assez difficile de les distinguer avec la résolution spatiale de l'équipement (Figure 3. 9-a). Après deux jours à température ambiante, quelques grains plus gros commencent à apparaître en surface du film (Figure 3. 9-b). Les grains poursuivent leur croissance et après quatre jours les germes apparus précédemment sont visiblement plus gros (Figure 3. 9-c). Seule une faible croissance est visible sur les deux jours suivants (Figure 3. 9-d et e) avec une extension des domaines déjà apparus. Cette observation est d'autant plus facilitée que ces trois dernières images ont été faites au même emplacement. La surface est quasiment recristallisée après quinze jours (Figure 3. 9-f) ; les grains issus de la croissance ont pratiquement totalement remplacé ceux initialement présents. Cet état semble se figer pour les grandes durées : après 61 jours, il apparaît que la morphologie granulaire n'a pas changé, et qu'elle présente une distribution de taille de grain bimodale (Figure 3. 10).

La microstructure ainsi obtenue est assez différente de celle observée pour des recuits à plus haute température où la taille des grains semble plus uniforme (Figure 3. 1). Il est important de noter que le suivi en EBSD induit un dépôt parasite de carbone qui masque les petits grains au fur et à mesure que l'échantillon est balayé. Ce dépôt empêche de faire toutes les images au même endroit, c'est pourquoi seules quelques images (Figure 3. 9-c, -d et -e) ont pu être faites au même emplacement. De plus, sous l'influence de ce dépôt, il devient de plus en plus difficile d'indexer les grains de faibles dimensions qui disparaissent au fur et à mesure de l'observation, et semblent même absents sur la Figure 3. 9-f.

Une partie des échantillons a été clivée et polie en biseau selon le schéma de la Figure 3. 11 et observée séparément après un recuit à température ambiante de quatre jours. Ces images sont présentées sur la Figure 3. 12. Il apparaît qu'à ce moment de l'accroissement de la taille de grain, cette dernière est plus importante dans la partie haute du film plutôt qu'en profondeur. Cette observation nous permet de dire que lors du vieillissement, l'accroissement de taille de grain est amorcé à proximité de la surface libre du film et se poursuit dans la profondeur.

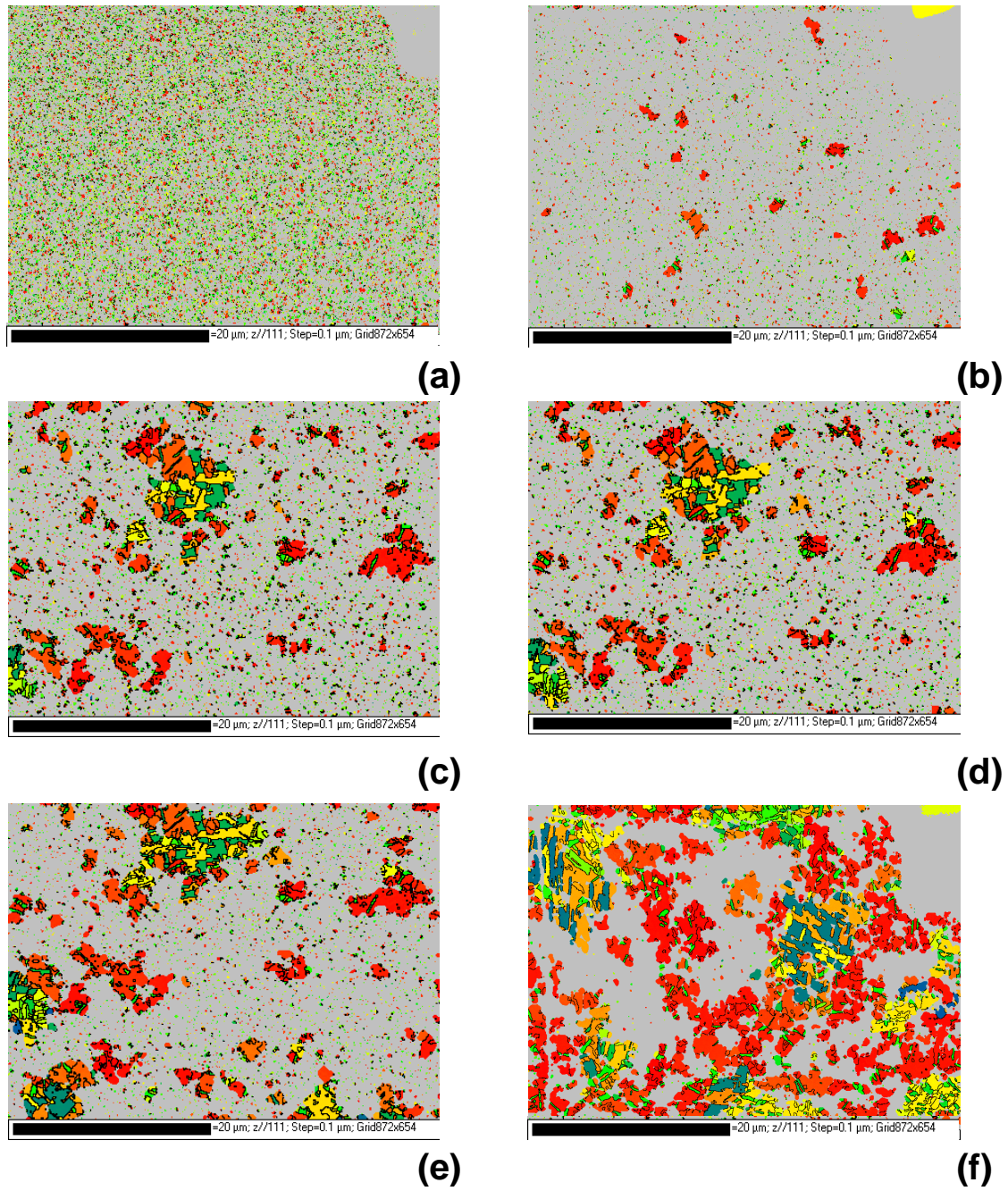


Figure 3. 9 : Evolution d'une zone du film de cuivre observé en EBSD. Les images ont été prises après dépôt (a), après deux jours (b), après quatre jours (c), après cinq jours (d), après six jours (e) et après quinze jours (f). Les images après quatre jours, cinq jours et six jours ont été prises au même endroit.

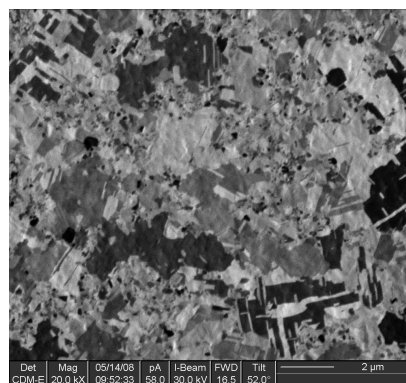


Figure 3. 10 : Observation de la microstructure d'un film mince de 700 nm d'épaisseur recuit 61 jours à température ambiante en microscopie ionique.

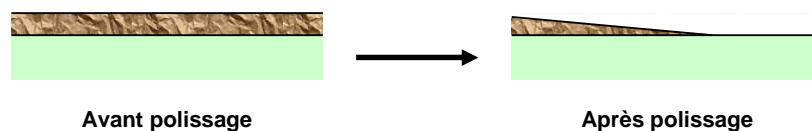


Figure 3. 11 : Représentation schématique de la modification de la structure du film par un polissage

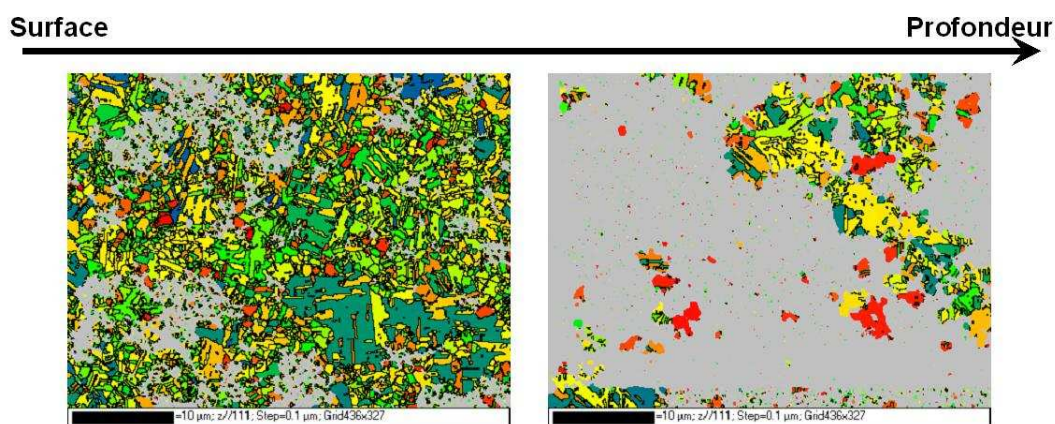


Figure 3. 12 : Cartographies EBSD prise après un recuit à température ambiante sur un film de 730 nm d'une durée de quatre jours. Les images ont été prises après un polissage en biseau tel que présenté sur la Figure 3. 11, elles représentent la microstructure à différentes profondeurs sur le film.

Tout au long du processus, les grains de cuivre restent majoritairement orientés avec leur direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculairement au substrat (Figure 3. 13). Cette croissance de grains ne s'accompagne pas de changement de texturation du film. Cependant, la texturation selon cette direction semble se renforcer. D'une figure de pole diffuse après dépôt (Figure 3. 13-a), on atteint une texture très marquée autour du pôle  $\{111\}$  après deux jours (Figure 3. 13-b) et encore plus après (Figure 3. 13-c et -d).



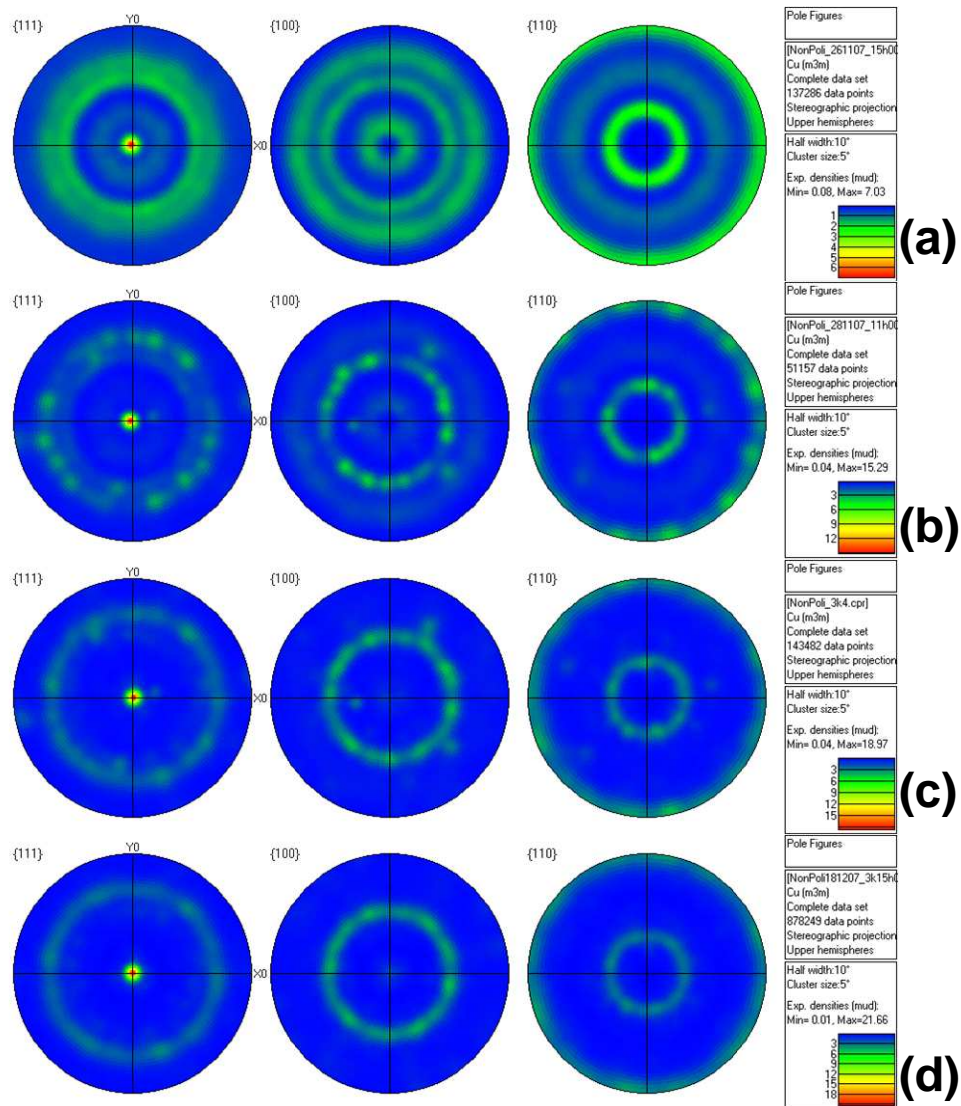


Figure 3. 13 : Figures de pôle du film de cuivre en surface selon les pôles  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  à différent moments du recuit *in-situ*. Ces figures ont été faites après dépôt (a), après deux jours (b), après six jours (c) et après vingt deux jours (d).

Ce suivi peut nous donner des indications sur la force motrice qui initie le recuit à température ambiante et donc sur le phénomène mis en jeu. Les hypothèses exposées dans le premier chapitre nous indiquaient les causes possibles de la croissance de grains au cours du vieillissement. Ainsi, on pouvait avoir cet accroissement de la taille de grain sous l'influence d'une réorientation des grains ou sous l'influence de la libération d'impuretés par désorption. On peut également rajouter les forces motrices classiques de croissance de grains et de la recristallisation, soit respectivement la réduction d'énergie de joints de grain et la réduction de l'énergie de défaut dans les grains.

Le fait qu'il n'y ait pas de modification de texture au cours du recuit à température ambiante va à l'encontre des hypothèses de Pantleon *et al.* [4] qui suggéraient que la croissance de grains lors de recuit à température ambiante de film est due à une réorientation des grains. La force motrice dans ce cas pourrait être la réduction de l'énergie de joint de grains ou encore la réduction de l'énergie stockée dans les grains. Il n'est pas possible de distinguer ces forces motrices ici.

D'autre part, l'évolution de la taille de grain selon la Figure 3. 8 montre une latence avant que la vitesse de croissance de grains soit maximale. On pourrait alors penser que l'on a une recristallisation et que la latence serait due à la nucléation de nouveaux grains. Une autre hypothèse concernerait une hausse des contraintes internes après le dépôt. Estrin *et al* [5] ont en effet montré par des calculs numériques, en prenant en compte l'effet d'une force d'ancrage liée à la création de lacunes, que la présence de lacunes dans un film de cuivre induit une période d'incubation.

### ***III.1.3 Conclusion***

Des films de cuivre de différentes épaisseurs ont été déposés par voie électrochimique. Ces films ont été recuits à deux températures de référence, 150 °C et 400 °C, pour pratiquer une croissance de grain. L'évolution de la croissance de grains à différentes durées de recuits a été suivie par la comparaison de la résistivité des films. Très rapidement, la résistivité des films décroît quelque soit la température de recuit et se stabilise. La taille de grain atteinte est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films après stabilisation et la morphologie des grains laisse penser à une distribution de taille de grain uniforme. De plus, il apparaît qu'après croissance de grains à 400 °C, les taux d'impuretés sont faibles dans les films de cuivre. De plus, si le soufre et le carbone sont répartis uniformément dans le plan du film, le chlore se trouve sous forme d'agrégats sur les joints de grains du cuivre après un recuit, probable conséquence d'un traînage lors de la croissance.

L'épaisseur des films joue sur la texturation. Des analyses de diffraction des rayons X confirment que plus le film est mince, plus les grains du film sont orientés avec leur direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat du film. Au-delà d'une certaine épaisseur, certains grains ont un plan  $\{100\}$  parallèle au substrat. La proportion des grains orientés de cette façon augmente avec l'épaisseur du film et avec la température de recuit. Toutefois, contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre d'après la Figure 1. 19, il n'y a pas de texturation selon les plans  $\{100\}$  pour les films de 280 nm recuits à 400 °C. La minimisation des énergies de surfaces est un facteur plus important que celui qui avait été calculé et on peut remettre en cause notamment les énergies de

surface présentes dans la littérature issues d'un calcul. L'anisotropie des énergies de surfaces selon les différents plan cristallins serait sous estimée par le calcul entrepris par Ma *et al* [6].

Le renforcement de la texture  $\{111\}$  s'observe également au cours du vieillissement. Au cours de ce phénomène, la taille moyenne des grains s'accroît, ce qui se traduit par une diminution de la résistivité du matériau. Deux types de grains sont à distinguer par ce phénomène, ceux qui ont subi une croissance rapide et ceux qui ont subi une croissance de grains plus lente. On obtient ainsi une distribution de taille de grain bimodale. Ce qui nous indique que le phénomène induisant un accroissement de la taille de grain n'est pas une croissance monomodale de la taille des grains, mais plutôt une recristallisation ou une croissance anormale de grains. Il semble difficile d'être catégorique sur le mécanisme mis en jeu à température ambiante.

## III.2 Croissance de grains dans des lignes

### *III.2.1 Mise en évidence des effets de la température dans les lignes étroites*

#### III.2.1.a Expériences réalisées

Pour mettre en évidence les effets des recuits sur la croissance de grains dans une ligne, on isole les lignes de cuivre de la surépaisseur en enchaînant les étapes de dépôt et de polissage mécano-chimique avec un délai maximal entre les deux étapes de 4 heures. De cette façon, les phénomènes observés peuvent être directement liés au milieu 'ligne étroite'.

Deux types d'échantillons sont étudiés, des échantillons composés d'une ligne étroite isolée et d'autres échantillons composés de réseaux de lignes parallèles de même largeur. Ces échantillons sont décrits dans l'ANNEXE C. Alors que les premiers sont utilisés pour la mesure de la résistivité électrique du cuivre et la mesure de la taille de grain, les réseaux de lignes sont utilisés pour la détermination de l'orientation cristalline moyenne des grains présents dans les lignes et pour la mesure de la contamination. Deux températures de recuit sont étudiées, 150 °C et 400 °C.



### III.2.1.b Résultats

#### *Evolution de la taille de grain dans les lignes étroites*

L'évolution de la taille de grain est évaluée par la comparaison de valeurs de résistivités pour des tailles de motif comparables, tel que nous l'avons décrit dans le chapitre 2. Dans ce cadre, on pratique des recuits aux températures d'études pour différentes durées. Les résultats des mesures de résistivité sont donnés sur la Figure 3. 14.

La résistivité du cuivre dans les lignes décroît fortement entre l'état « après dépôt » et après les recuits. Concernant les états après recuits à 150 °C, une première décroissance apparaît après un recuit de cinq minutes pour toutes les largeurs de ligne. La résistivité continue de décroître lorsque le recuit est poursuivi sur une durée totale de six heures. La résistivité n'évolue pas si le recuit est poursuivi au-delà de six heures, quelle que soit la largeur de ligne. L'évolution de la résistivité au cours d'un recuit à 400 °C est différente. Après un recuit de cinq minutes, la résistivité a fortement chuté pour toutes les largeurs de lignes. Cependant, pour cette température de recuit, si le palier en température est poursuivi, la résistivité n'évolue plus pour les lignes dont la largeur est supérieure à 600 nm. Seule une légère diminution apparaît pour les lignes de largeur inférieure à 250 nm.

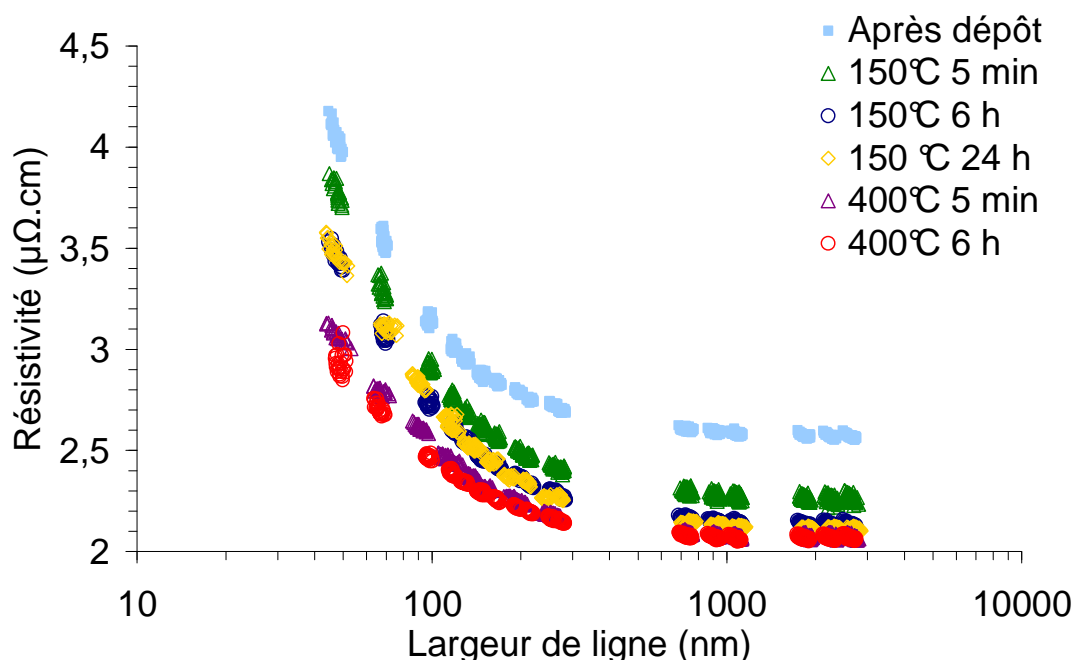


Figure 3. 14 : Résistivité en fonction de la largeur de ligne pour des lignes recuites sans surépaisseur de cuivre dans différentes conditions. La hauteur de ligne est 250 nm. Les mesures sont effectuées à 30 °C.

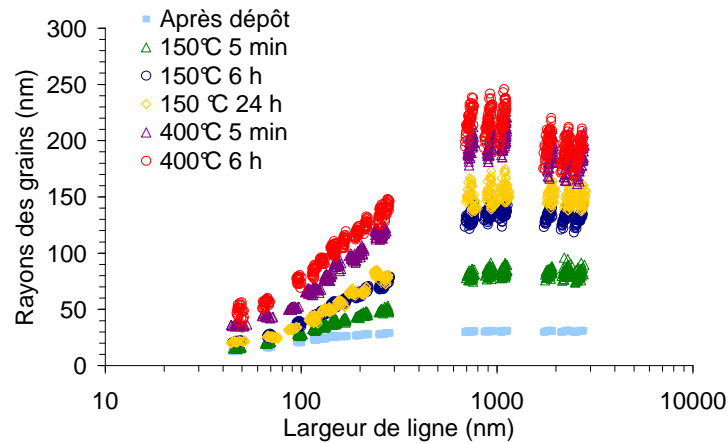


Figure 3. 15 : Rayon de grain en fonction de la largeur de ligne extrapolé après différents traitements thermiques. Le calcul du rayon des grains est basé sur les mesures de résistivités de la Figure 3. 14, de l'équation (1. 23) et des paramètres de modélisation électrique des différentes contributions à la résistivité trouvés au chapitre 2.

Un autre point à noter est l'écart entre les résistivités obtenues après les recuits à 150 °C et à 400 °C pendant six heures, durée au-delà de laquelle la résistivité n'évolue plus dans les lignes. Pour toutes les largeurs de lignes, la résistivité est inférieure après le recuit à plus haute température. Cette différence est légère pour les lignes plus larges que 600 nm, de l'ordre de 0.05  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Par contre, cette différence devient de plus en plus importante quand la largeur de ligne est réduite en dessous de 300 nm ; elle de 0.15  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour des lignes de 200 nm de large, de 0.27  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour des lignes de 100 nm et de 0.55  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour des lignes de 50 nm.

Si on analyse ces résultats en terme d'évolution microstructurale, à motif constant, plus la résistivité est faible, plus la taille de grain est importante. On peut aussi extrapoler la taille des grains à partir des mesures de résistivité de la Figure 3. 14, de l'équation (1. 23) et des paramètres de modélisation électrique des différentes contributions à la résistivité trouvés au chapitre 2. On obtient ainsi la Figure 3. 15. On s'aperçoit ainsi que la taille de grain est plus importante pour les lignes les plus larges

Si l'on reporte les différentes valeurs des rayons des grains en fonction du temps pour les deux température de recuit, on obtient les graphes de la Figure 3. 16. Au cours d'un recuit à 150 °C, les grains ont commencé leur croissance après 5 minutes ce qui entraîne la diminution de résistivité. Quelque soit la largeur de ligne, cette croissance se poursuit et se stabilise après pour un recuit de six heures. Pour un recuit à 400 °C, la croissance des grains dans les lignes larges se stabilise après un recuit de cinq minutes. Par contre, la croissance de grains se poursuit et se stabilise après un palier de six heures pour les lignes les plus étroites. De plus, la taille de grain à laquelle la microstructure se stabilise à 400 °C est plus importante que celle atteinte après un

recuit à 150 °C (Figure 3. 17). Notons également que la taille de grain obtenue par extrapolation de la résistivité et celle obtenue par mesure suite à des observations sont proche pour les mêmes motifs (Figure 3. 15 et Figure 3. 17) bien que la mesure nous montre une taille de grain très dispersée. Ceci justifie l'emploi de la méthode par extrapolation des mesures électriques pour la connaissance de la taille de grain moyenne dans des motifs.

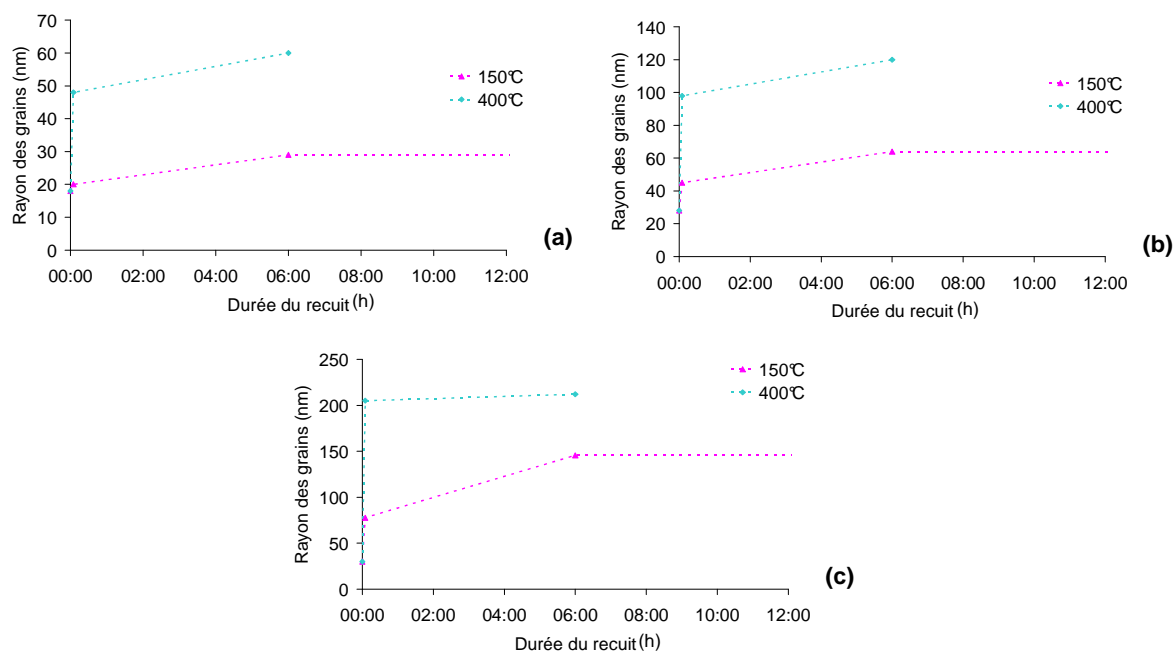


Figure 3. 16 : Report des rayons des grains extrapolés sur la Figure 3. 15 en fonction de la durée du recuit dans des lignes étroites pour des recuits à 400 °C et 150 °C. Les largeurs de lignes sont 70 nm (a), 200 nm (b) et 700 nm (c).

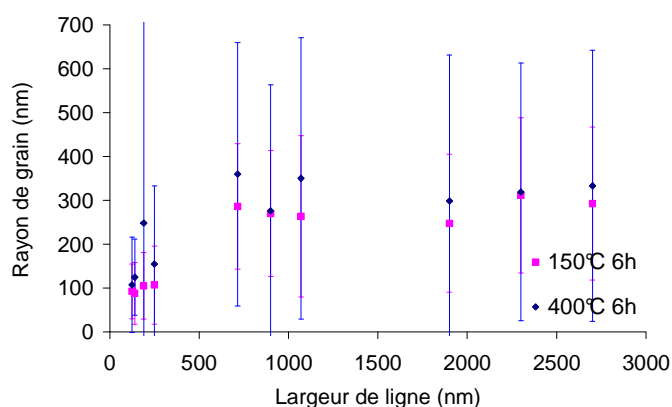


Figure 3. 17 : Rayon des grains en fonction de la largeur de ligne pour deux traitements thermiques différents. Les rayons des grains ont été mesurés à partir d'images en microscopie ionique de long de lignes étroites.

Cette méthode nous permet d'avoir une idée de la vitesse des joints de grains dans les motifs. Si on considère la vitesse d'atteinte d'un état stabilisé, soit pour atteindre la taille de grain après un recuit de six heures, on s'aperçoit que la vitesse de déplacement des joints de grains à 400 °C est toujours supérieure à celles que l'on a à 150 °C.

Température de recuit	70 nm	200 nm	700 nm
150 °C	> 0.08	> 0.17	> 0.40
400 °C	> 0.16	> 0.33	> 0.58

**Table 3. 4 : Vitesse de déplacement des joints de grains en nm / min pour les deux températures de recuits en fonction de la largeur de ligne. Ces valeurs de vitesses sont calculées avec comme base les tailles de grain après les recuits de 6 heures, qui présentent une microstructure stabilisée.**

### ***Orientation cristalline des grains dans les lignes***

Parmi les plans donnant lieu à une diffraction, on ne retrouve que les plans {111}, {200}, {222} et {400} sur les diagrammes de diffractions des lignes recuites (Figure 3. 18 et Figure 3. 19). Parmi ces pics de diffraction, on note une forte prédominance des pics de la diffraction {111}. Cette dominance nette nous indique que les grains sont majoritairement orientés avec leurs directions <111> perpendiculaires au substrat de silicium, *i.e.* dans le sens de la hauteur des tranchées.

La comparaison entre les hauteurs des pics des diffractions des plans {111} et {100} est donnée sur la Table 3. 5. D'une façon générale, il apparaît que l'intensité du pic de diffraction sur le plan {111} est plus importante pour les lignes larges et pour le recuit à 400 °C. Cette différence peut se justifier par le fait que le pic de diffraction des plans {100} semble rester au niveau du bruit, alors que le pic de diffraction des plans {111} est d'autant plus important que la température de recuit est élevée et que la largeur des lignes de cuivre est importante (Figure 3. 18 et Figure 3. 19).

Largeur de ligne	90 nm	250 nm	3 µm
150 °C 6 heures	13	20	32
400 °C 6 heures	15	30	46

**Table 3. 5 : Rapport des hauteurs des pics de diffraction des plans {111} sur celui des pics {100} pour les différentes largeurs de lignes et pour les différentes conditions de traitement.**

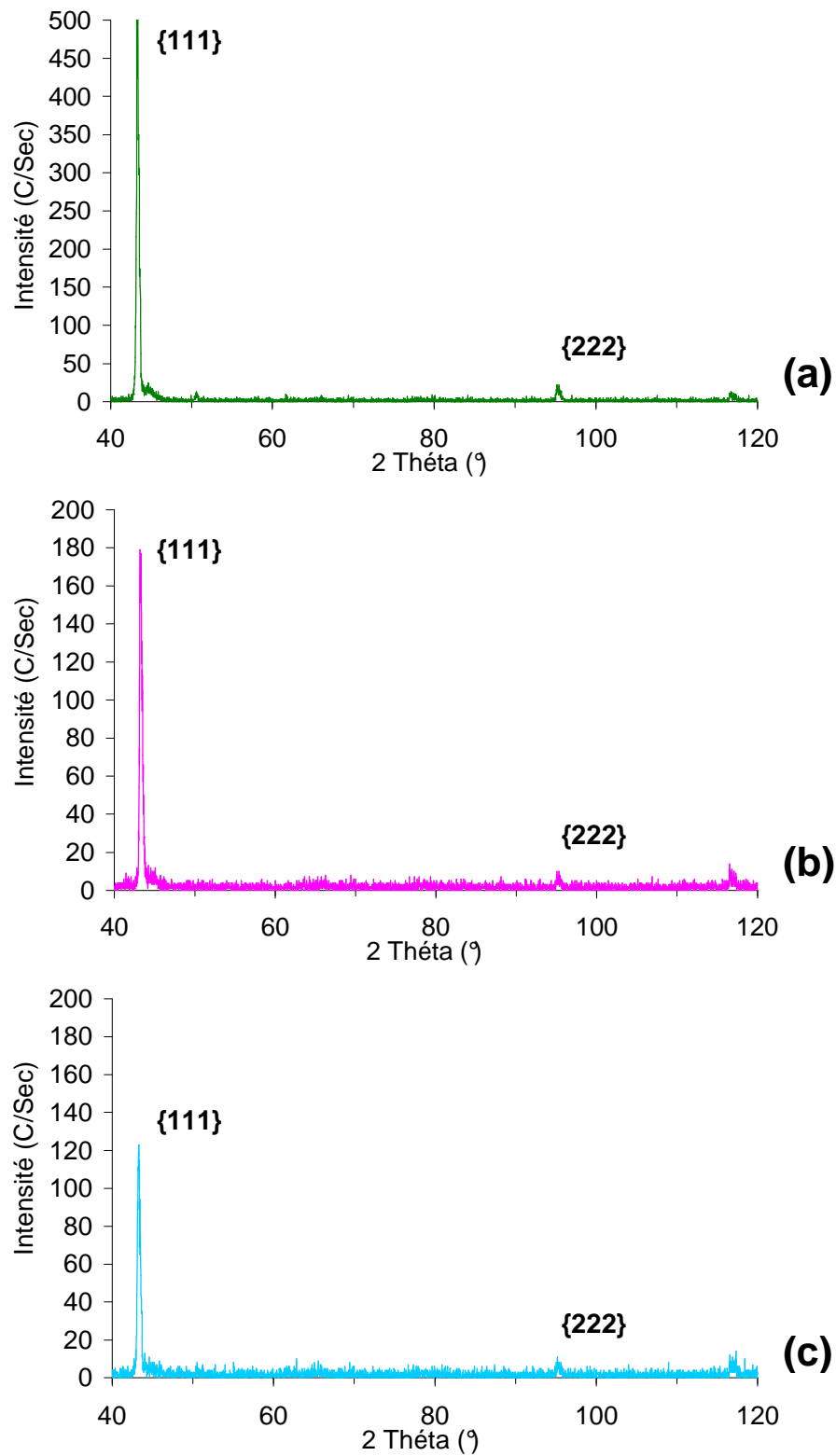


Figure 3. 18 : Figure de diffraction de lignes de cuivre en  $\theta$  –  $2\theta$ . Les lignes de cuivre ont été recuites à 150 °C pendant 6 heures. La hauteur des lignes est 250 nm. Les largeurs de lignes sont 3  $\mu\text{m}$  (a), 250 nm (b) et 90 nm (c).

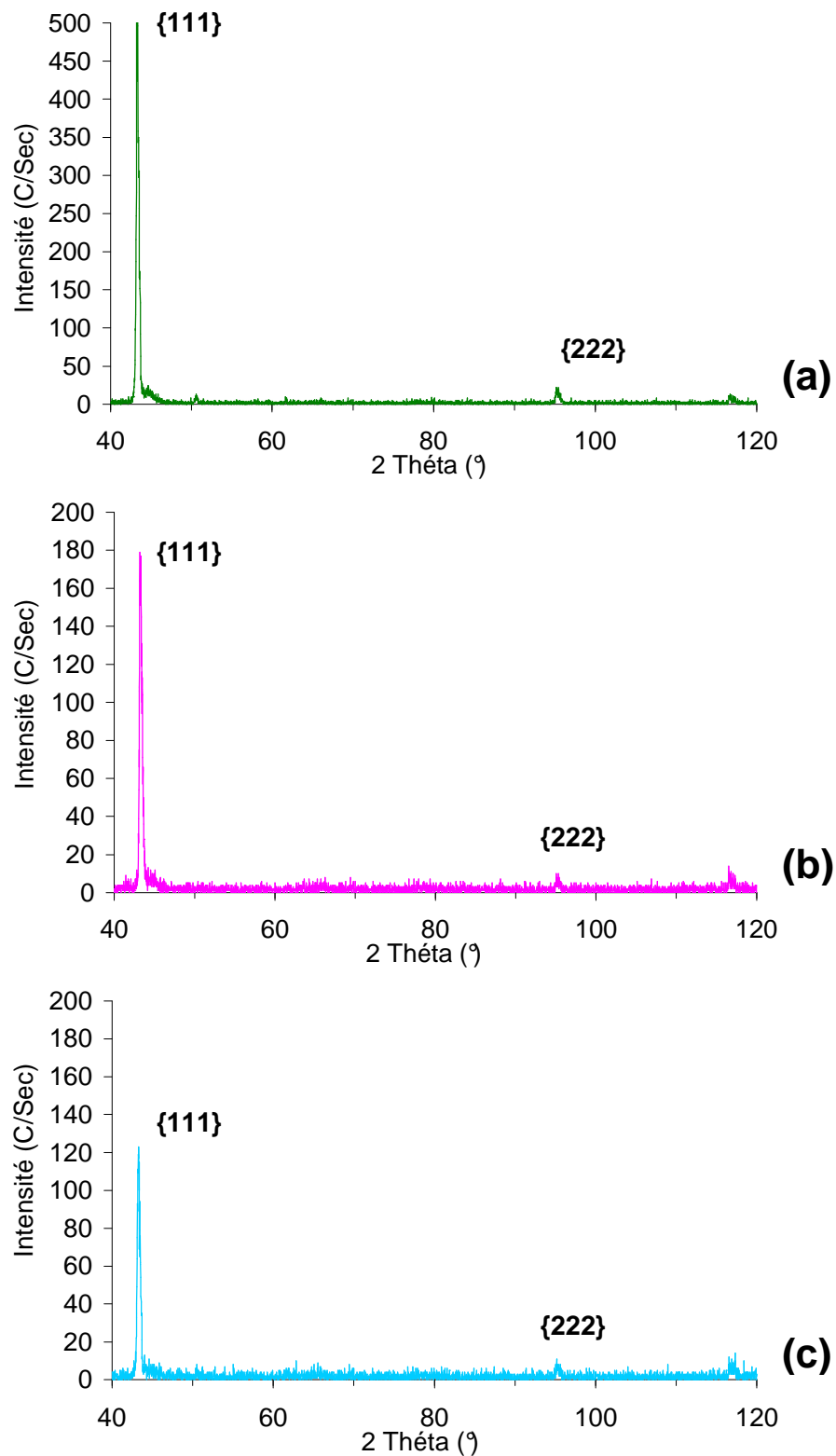


Figure 3. 19 : Figure de diffraction de lignes de cuivre en  $\theta$  –  $2\theta$ . Les lignes de cuivre ont été recuites à 400 °C pendant 6 heures. La hauteur des lignes est 250 nm. Les largeurs de lignes sont 3  $\mu\text{m}$  (a), 250 nm (b) et 90 nm (c).

Etant donné que dans les lignes de cuivre, il y a deux dimensions qui sont confinées, il peut y avoir une orientation préférentielle des grains de cuivre selon la direction des lignes. Afin de déterminer si une telle orientation existe, on se fixe dans les conditions de diffraction  $\theta$ - $2\theta$  des plans  $\{111\}$  du cuivre, et on va chercher dans l'espace la position des autres plans de cette famille. Dans la famille des plans  $\{111\}$ , certains plans sont orientés selon un angle de  $70^\circ$  entre eux (Table 3. 6), c'est ces plans qui nous intéressent. Pour cela, on désoriente l'échantillon d'un angle de  $70^\circ$  par rapport à la direction du faisceau incident (angle  $\psi$  sur la Figure 3. 20 qui correspond à une rotation autour de la perpendiculaire aux flancs de ligne), puis on fait tourner l'échantillon sur lui-même (rotation selon  $\varphi$  sur la Figure 3. 20) de façon à repérer la position des plans  $\{111\}$ . Ces résultats sont donnés sur la Figure 3. 21.

Plan de référence	Plan $\{111\}$	Angle
$(111)$	$(11\bar{1})$	$70^\circ$
	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$70^\circ$
	$(\bar{1}11)$	$70^\circ$
	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ$
	$(\bar{1}1\bar{1})$	$109^\circ$
	$(1\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ$
	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$180^\circ$

Table 3. 6 : Désorientation des plans de la famille  $\{111\}$  entre eux.

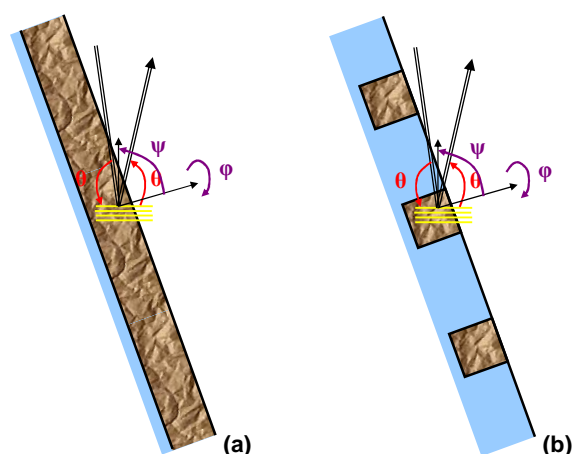
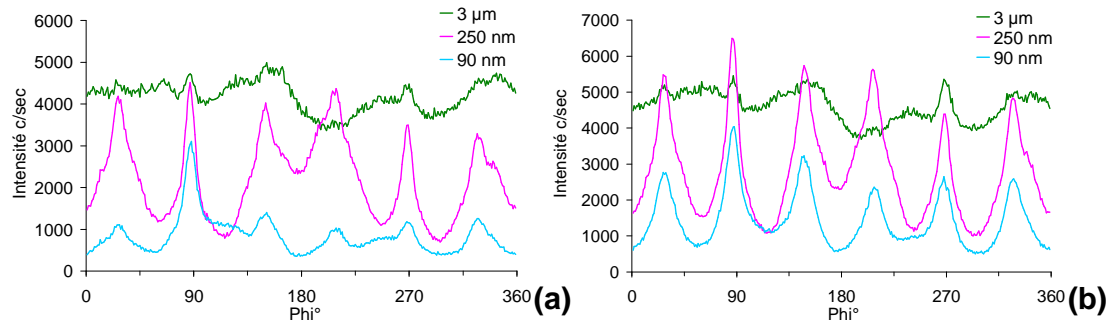


Figure 3. 20 : Rotations à appliquer sur un réseau de lignes de cuivre pour la détermination de l'orientation majoritaire des grains dans le plan du substrat. Deux positions sont données, pour un angle  $\varphi = 0^\circ$  (a) et  $\varphi = 90^\circ$  (b).



**Figure 3. 21 : Pic de diffraction des plans  $\{111\}$  pour un angle  $\psi$  de  $70^\circ$  en fonction de l'azimut  $\varphi$  pour des réseaux de lignes de cuivre recuites à  $150^\circ\text{C}$  (a) et à  $400^\circ\text{C}$  (b).**

Pour les lignes les plus larges, il n'y a pas d'orientation majoritaire marquée. Par contre, pour les lignes de 250 nm de large et les lignes de 90 nm de large, on obtient des pics de diffraction marqués. La position de ces pics est la même pour les deux largeurs de lignes et elle est indépendante du traitement thermique subi. Leur intensité est plus importante pour les lignes de 250 nm de large et à largeur de ligne égale pour le recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Ces pics sont périodiques, ils apparaissent tout les  $60^\circ$ , ce qui correspond aux trois plans  $\{111\}$  situés à  $70^\circ$  de ceux parallèles à la surface (Table 3. 6).

Pour les lignes de  $3\ \mu\text{m}$  de large, on se rapproche de la situation d'un film mince de 250 nm d'épaisseur avec une anisotropie dans le plan du substrat. Par contre, pour les lignes de 90 nm de large et de 250 nm de large, les pics de diffraction pour des valeurs particulières de  $\varphi$  nous permettent de déterminer la position des plans. Ces valeurs de  $\varphi$  sont  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $150^\circ$ . Etant donné que pour un angle  $\varphi$  nul, le faisceau incident est le long des lignes du réseau (Figure 3. 20 - b), pour un angle  $\varphi$  de  $90^\circ$ , le faisceau incident est perpendiculaire aux flancs des lignes (Figure 3. 20 - a). Or, l'intersection de plans  $\{111\}$  situés à  $70^\circ$  l'un de l'autre définit une direction  $\langle 110 \rangle$  dans un cristal cubique (Figure 3. 22). Ainsi, le pic de diffraction pour un angle  $\varphi$  de  $90^\circ$  nous indique que les grains de cuivre sont majoritairement orientés avec une direction  $\langle 110 \rangle$  le long des lignes. En connaissant cette seconde orientation des grains de cuivre dans des lignes étroites, ainsi les grains de cuivre dans les lignes étroites sont orientés avec une direction  $\langle 211 \rangle$  perpendiculaire aux flancs de lignes de cuivre. Un exemple d'orientation de grains de cuivre est donné par la Figure 3. 23.



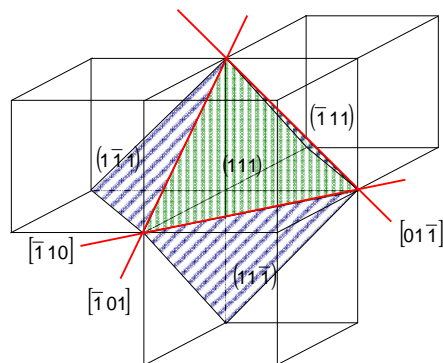


Figure 3.22 : Orientation de plans  $\{111\}$  situés à  $70^\circ$  les uns des autres et orientation de leurs intersections.

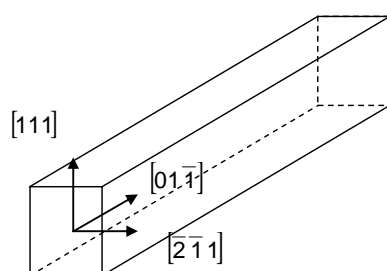


Figure 3.23 : Exemple d'orientation de grains de cuivre dans des lignes de 250 nm et 90 nm de larges après des recuits à  $150^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ .

Si on se place dans les conditions de Bragg des plans  $\{200\}$ , pour un angle  $\varphi$  nul et que l'on balaye selon l'angle  $\psi$ , on obtient la Figure 3.24. Ce type de figure peut nous montrer la présence de différents plans en surface en fonction de l'angle qu'ils font avec les plans  $\{100\}$ . Ici, quelle que soit la température de recuit, on voit des pics à  $55^\circ$  caractéristiques de plans  $\{111\}$  parallèles à la surface des échantillons. De plus, pour les deux températures de recuit, il n'y a que pour les lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large, qu'un pic de diffraction est présent caractéristique de la présence de plans  $\{100\}$  parallèles à la surface du substrat.

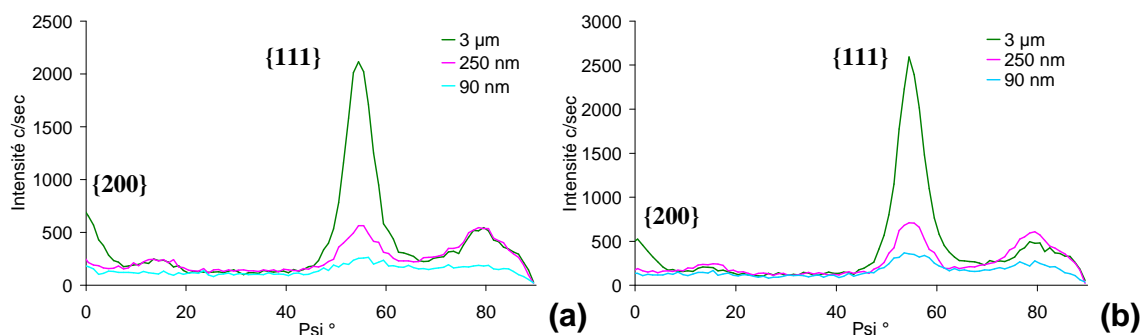


Figure 3.24 : Pic de diffraction des plans  $\{200\}$  pour un angle  $\varphi$  de  $0^\circ$  en fonction de du tilt  $\psi$  pour des réseaux de lignes de cuivre recuites à  $150^\circ\text{C}$  (a) et à  $400^\circ\text{C}$  (b).

### ***Contamination de lignes de cuivre***

De même que pour les films minces, on suit par ToF-SIMS les signaux de carbone, de soufre et de chlore, qui sont les principaux contaminants présents dans le cuivre déposé par voie électrochimique, dans des lignes de 250 nm de profondeur en fonction du recuit. Ces graphes sont respectivement sur les Figure 3. 25, Figure 3. 26 et Figure 3. 27.

Après dépôt, le taux de carbone ne semble pas élevé dans la ligne (Figure 3. 25). Il apparaît seulement du carbone en fond de ligne, vers une profondeur de 250 nm. Après un recuit, ce pic de carbone disparaît et le taux de carbone dans la ligne remonte d'un ordre de grandeur. Pour les deux autres types d'impuretés suivies, il semble aussi que leur taux soit plus élevé après un recuit qu'après dépôt (Figure 3. 26 et Figure 3. 27). Toutefois, il semble que ce soit le même taux d'impuretés que l'on retrouve pour les deux recuits. Par contre, contrairement au carbone, pour le soufre et le chlore, il y a une distinction des taux assez nette en fonction des largeurs de lignes. Ainsi, à recuit équivalent, le taux de chlore mesuré est d'autant plus important que les lignes sont étroites. Par contre, seules les lignes de 90 nm de large présentent un taux de soufre plus important que les autres. Il semble que le taux soit le même pour des lignes de 250 nm et des lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large.

Les différences de taux d'impuretés après dépôt entre les différentes largeurs de lignes peuvent être interprétés en terme d'incorporation d'éléments liés aux additifs chimiques du bain de dépôt électrochimique. Ainsi, plus les lignes sont étroites, plus il y a de chlore incorporé. Il y a plus de soufre incorporé dans les lignes de 90 nm que dans les lignes plus larges. Par contre, il ne semble pas y avoir d'incorporation de carbone, et par conséquent de composé organiques. Après le dépôt de cuivre par voie électrochimique, le carbone est situé à l'interface entre les différents dépôts PVD de barrière métallique et de cuivre natif. Ce carbone aurait alors tendance à se redistribuer dans les lignes au cours des recuits. Il est plus difficile de situer l'effet des recuits sur les taux de soufre et de chlore : il ne peut pas y avoir d'apport de ces éléments pendant les étapes technologiques que subissent les lignes de cuivre. Aussi, il paraît peu probable qu'il y ait une augmentation du taux de ces impuretés dans les lignes qui justifierait les écarts de signaux de chlore et soufre observés pour un même motif.

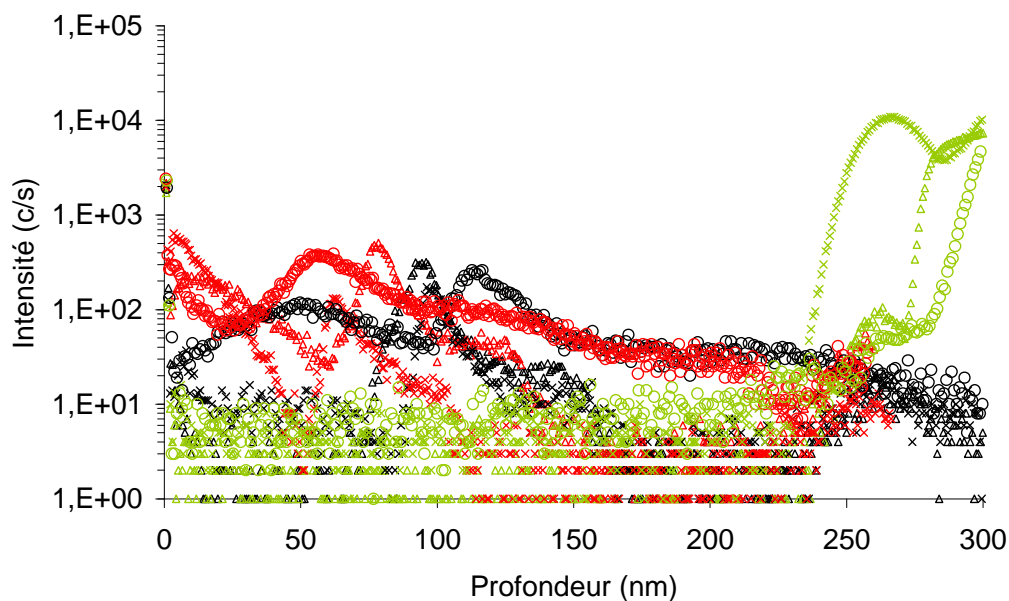


Figure 3. 25 : Suivi du signal du carbone en fonction de la profondeur en tof-SIMS. Les signaux de lignes de 90 nm de large (cercle), de lignes de 250 nm (étoiles) et de lignes de 3  $\mu\text{m}$  (triangles) sont représentés en fonction du traitement : les mesures après un recuit à 400 °C sont en rouge, celles après un recuit à 150 °C sont en noir et celles après le dépôt sont en vert.

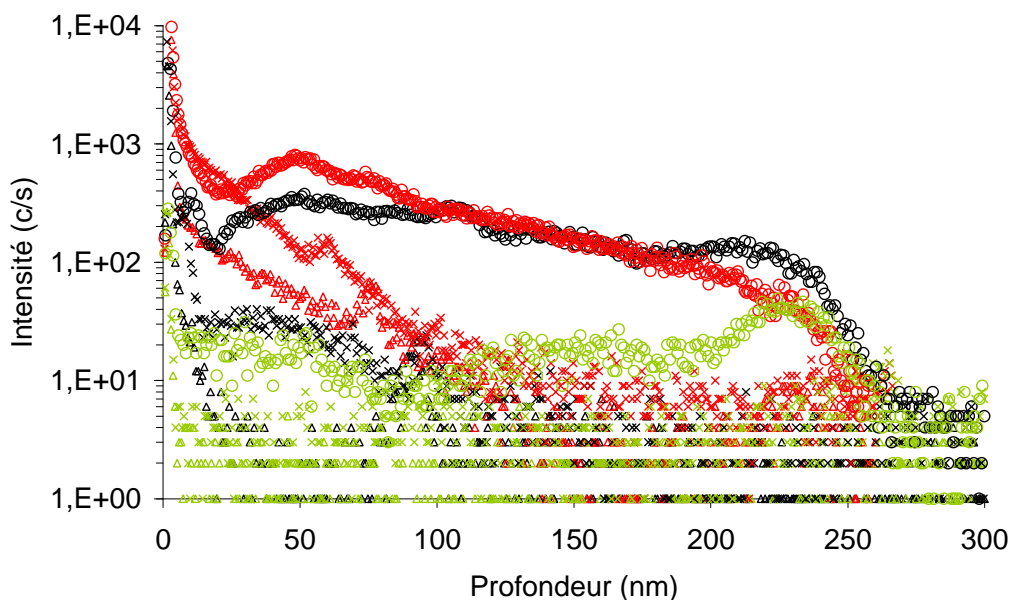


Figure 3. 26 : Suivi du signal du soufre en fonction de la profondeur en tof-SIMS. Les signaux de lignes de 90 nm de large (cercle), de lignes de 250 nm (étoiles) et de lignes de 3  $\mu\text{m}$  (triangles) sont représentés en fonction du traitement : les mesures après un recuit à 400 °C sont en rouge, celles après un recuit à 150 °C sont en noir et celles après le dépôt sont en vert.

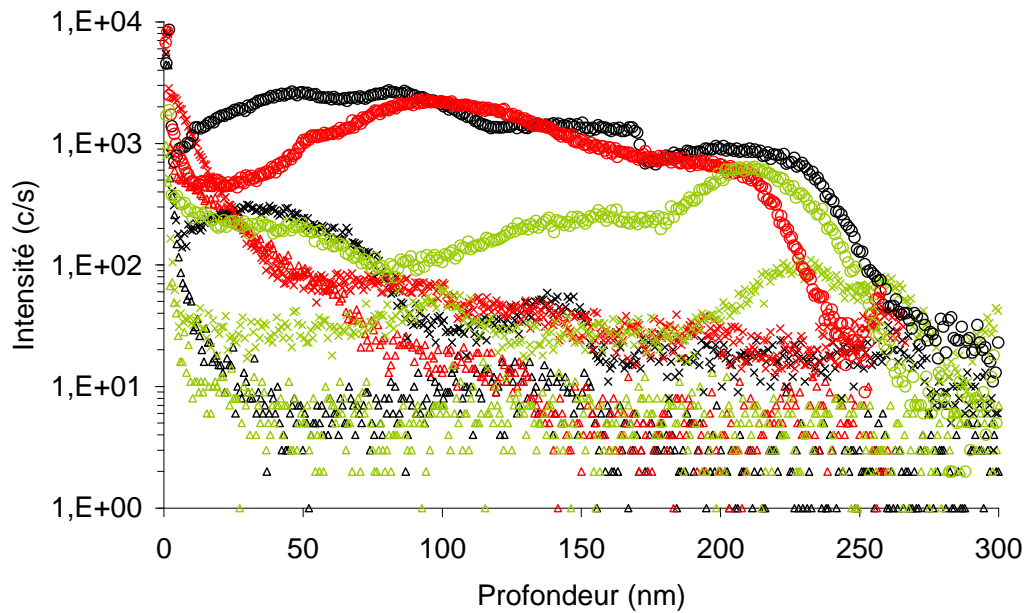
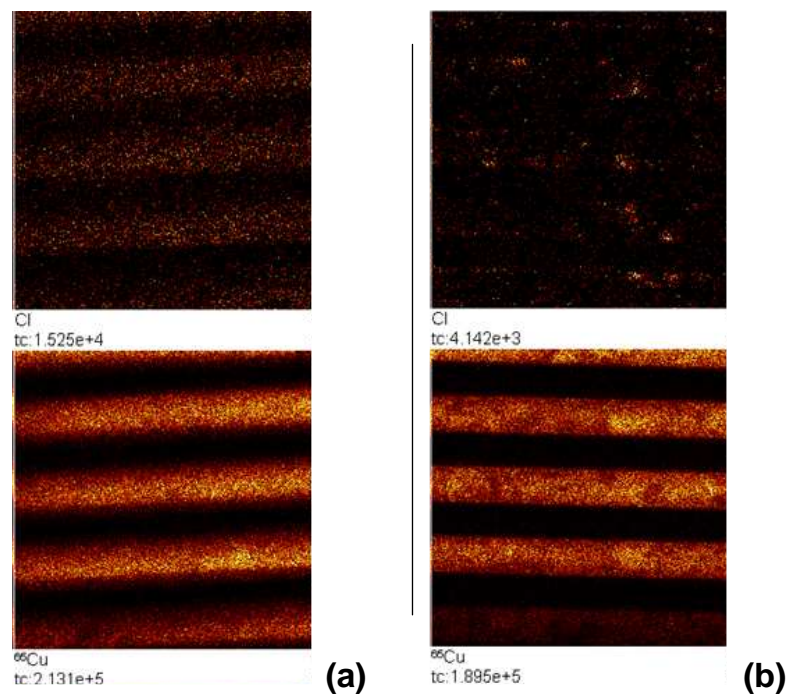


Figure 3. 27 : Suivi du signal du chlore en fonction de la profondeur en tof-SIMS. Les signaux de lignes de 90 nm de large (cercle), de lignes de 250 nm (étoiles) et de lignes de 3  $\mu\text{m}$  (triangles) sont représentés en fonction du traitement : les mesures après un recuit à 400  $^{\circ}\text{C}$  sont en rouge, celles après un recuit à 150  $^{\circ}\text{C}$  sont en noir et celles après le dépôt sont en vert.

Une explication à cette augmentation peut être la répartition spatiale des impuretés. La Figure 3. 28 nous montre la répartition du chlore dans des lignes de cuivre de 3  $\mu\text{m}$  de côté après dépôt et après un recuit à 150  $^{\circ}\text{C}$  pendant 6 heures. Après dépôt, les atomes de chlore semblent répartis uniformément dans les lignes de cuivre. Par contre, la répartition des atomes de chlore est plus sporadique après le recuit. On peut considérer que l'on a une image de la microstructure sur l'image du cuivre ; les atomes de cuivre étant plus ou moins vaporisés de la matrice selon l'orientation cristalline, on « voit » un taux de cuivre plus ou moins important selon l'orientation des grains. Par superposition des images du chlore et du cuivre, on déduit que les atomes de chlore sont plus favorablement situés sur les joints de grains après le recuit. Ce positionnement des atomes de chlore pourrait être à l'origine d'une exaltation du signal de chlore et pourrait expliquer l'intensité moyenne du chlore plus importante obtenue après les recuits par rapport à l'intensité du chlore après les dépôts. Il n'est toutefois pas possible de vérifier une telle hypothèse, à notre connaissance, il n'y a aucune donnée claire sur le taux de chlore émis en fonction de sa position dans le cuivre.

Il est important de noter qu'une simple exaltation du signal du chlore quand ce dernier se trouve sur les joints de grains ne justifie pas à lui seul les variations observées en fonction de la largeur des lignes. En effet, dès le dépôt de cuivre, alors que le chlore se trouve plutôt dans les grains de cuivre, le signal du chlore est plus élevé dans les lignes étroites que dans les lignes larges. On en déduit alors que sans effet de matrice, il y a bien plus de chlore dans les lignes étroites que dans les lignes larges.



**Figure 3. 28 : Représentation de la répartition du cuivre 65 et du chlore en vue de dessus pour des réseaux de lignes de 3 µm de côté après dépôt (a) et après un recuit à 150 °C pendant 6 heures. Les carrés font 25.4 µm de côtés.**

### III.2.1.c Discussion – taille des grains dans les lignes

Comme il vient d'être vu, dans les lignes de largeur inférieure à 300 nm, la taille de grain pour laquelle la microstructure se stabilise dépend de la largeur des lignes et de la température de recuit (Figure 3. 15 et Figure 3. 17).

Concernant l'effet de taille de ligne, on peut considérer un mécanisme classique d'ancrage des joints de grains sur les flancs de lignes ou un ancrage de Zener des joints de grains dû à une ségrégation d'impuretés au cours de leur migration.

Concernant l'effet de la température sur la taille finale, plusieurs mécanismes peuvent être avancés :

- la force d'ancrage dépend des énergies de surface et de joint de grain. Ces dernières peuvent fortement varier avec le niveau de ségrégation, niveau qui

est fonction de la température. On peut alors établir un lien entre force d'ancrage et température. Il est cependant difficile d'estimer l'ampleur et la direction de ce lien.

- comme exposé dans le Chapitre 1, la variation de volume due à la croissance de grains va avoir un coût énergétique, que ce soit par la création de lacune ou l'augmentation du niveau de contrainte interne. Si on considère une création de lacunes, plus la température sera élevée, plus facilement seront créés des défauts structuraux. Une augmentation de température favorisera donc la croissance de grain. Si on se penche maintenant sur l'énergie élastique stockée, il faut prendre en compte le niveau absolu des contraintes internes : du fait du différentiel de dilation thermique entre le substrat et le cuivre, une augmentation de température va créer une contrainte compressive dans le Cu [7]. L'augmentation de la taille de grain va diminuer cette contrainte et alors diminuer l'énergie élastique totale stockée. La croissance de grains est donc favorisée à haute température. Il convient cependant de noter que ces raisonnements, création de lacune ou augmentation des contraintes internes, ne permet pas de statuer sur la taille de grain finale.
- enfin, une dernière explication peut être avancée : la différence de taille de grain observée est signe de l'activation d'une croissance de grains secondaire fonction de la température de recuit. A plus haute température, seraient favorisés des grains orientés favorablement mécaniquement.

Si la première explication est difficile à vérifier, nous pouvons revenir en détails sur les deux dernières hypothèses.

Si une croissance anormale apparaît des variations de texture avec la température doivent être visibles. Les mesures de l'orientation des grains de cuivre dans les lignes ne révèlent pas de différence, pour un même motif, entre les orientations des grains après les recuits à 150 °C et à 400 °C (Figure 3. 18, Figure 3. 19, Figure 3. 21 et Figure 3. 24). Cependant, la texturation des grains est tellement importante que si quelques grains d'orientation proche des autres croissent et influe sur la taille de grain moyenne, il sera difficile de le révéler par de seules observations de l'orientation des grains. Pour poursuivre, une analyse locale des tailles et orientation des grains à ces différentes températures est nécessaire.

Concernant la densification du métal, comme vu au chapitre 1, une densification seule ne peut justifier une variation de la taille finale des grains. Cependant, des interactions entre ancrage et densification sont possibles, c'est ce que nous allons voir ici.

On peut ajouter une force d'ancrage  $\gamma_b / R_{GB,\infty}$  à l'équation (1.60) qui prend en compte l'augmentation de la densité de lacune.  $R_{GB,\infty}$  est la taille de grain à saturation sans effet lacunaire. On obtiendra l'équation suivante :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b}{R_{GB}} - \Delta a^2 \frac{NkT}{c_{eq}} \left( \frac{1}{R_{GB0}} - \frac{1}{R_{GB}} \right) \frac{1}{R_{GB}} - \frac{\gamma_b}{R_{GB,\infty}} \right) \quad (3.1)$$

Dans le cas de la modification de la contrainte interne lors de la croissance, il faut aussi prendre en compte les effets liés à la contrainte initiale  $\sigma_0$ . En se basant sur (1.54), la contrainte dans les grains lors de la croissance devient :

$$\sigma = \sigma_0 + M_b \Delta a \left( \frac{1}{R_{GB}} - \frac{1}{R_{GB,0}} \right) \quad (3.2)$$

En introduisant cette modification de contrainte et la force d'ancrage  $\gamma_b / R_{GB,\infty}$  et en reprenant la démarche permettant d'obtenir l'équation (1.56), on parvient à :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b - \sigma_0 \Delta a - M_b \frac{\Delta a^2}{R_{GB,0}}}{R_{GB}} + M_b \left( \frac{\Delta a}{R_{GB}} \right)^2 - \frac{\gamma_b}{R_{GB,\infty}} \right) \quad (3.3)$$

Des équations (3.1) et (3.3), on peut extraire une taille limite grain en fixant la vitesse de croissance à 0. Quelques applications numériques décrites en annexe nous montrent que :

- dans les deux cas, la taille de grain finale est influencée par les mécanismes de création de lacunes ou de réduction de la contrainte interne.
- la microstructure finale est dépendante de la température. Dans les deux cas, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille de grain à saturation.
- la valeur relative de cette influence est très dépendante du paramètre  $\Delta a$  qui est le produit de l'épaisseur du joint de grains par la variation de volume libre entre zone de joint et

cristal. Une variation de  $\Delta a$  d'environ un ordre de grandeur (observable dans la littérature [5, 8]) rend respectivement important ou négligeable les effets résultant du mécanisme lacunaire ou du mécanisme élastique.

Ainsi, les diverses hypothèses concernant la modification de la taille de grain à saturation en fonction de la température de recuit peuvent être valides. Il est cependant difficile de distinguer lequel de ces mécanismes est prédominant.

### ***III.2.2 Caractérisation de l'énergie d'activation dans la croissance de grains dans les lignes étroites***

On observe des différences de cinétique de croissance de grains entre les lignes larges et les films minces. Cette partie se concentre sur l'évaluation quantitative des effets de dimension sur la cinétique de croissance de grain. Selon la loi d'évolution de la taille de grain donnée en (1.24), la cinétique d'un joint de grains peut être influencée par la force motrice qui initie son mouvement et par sa mobilité. Les effets d'ancrage doivent être pris en compte également sur la cinétique, on considérera qu'ils fixent la taille de grain en fin de processus.

La modélisation et la simulation de la croissance de grains nécessitent d'avoir des paramètres d'entrée. Parmi ces paramètres, on retrouve notamment l'énergie d'activation dans la mobilité des joints de grains qui intervient dans les lois de croissance.

#### **III.2.2.a Mise en évidence de l'énergie d'activation dans les lignes étroites**

Dans les années 50, H.E. Kissinger [9, 10] a développé une méthode pour obtenir l'énergie d'activation de réactions. Cette méthode est basée sur le suivi d'une propriété physique au cours de rampes en température.

Detavernier *et al.* [11] ont utilisé cette méthode pour l'analyse de l'énergie d'activation de la mobilité de joints de grain de cuivre. Ils suivent la résistance par carré de films pour leur analyse. Cette analyse présente certaines limites que nous allons voir dans cette partie.

#### ***Limitations de l'analyse type Kissinger***

Lors du développement de sa méthodologie, H.E. Kissinger a étudié la décomposition thermique d'argiles [9, 10]. Pour ce faire, il a suivi la masse de ses argiles le long de plusieurs rampes en températures avec différentes vitesses de montée en température. Les courbes de masse en fonction de la température ainsi obtenues présentent un point d'inflexion dont la



position varie avec la vitesse de montée en température de la rampe. A partir d'un travail analytique sur la variation de la position de ce point d'inflexion en fonction de la vitesse de montée en température, il devient possible de déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

Dans le cas de la croissance de grains de cuivre, on va travailler à partir de l'équation (1.39) en introduisant la mobilité thermiquement activée, on obtient :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = \alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB}} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3.4)$$

où  $R_{GB}$  est la taille de grain moyenne. La dérivation de cette équation par rapport au temps donne :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dR_{GB}}{dt} \right) = -\alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB}^2} e^{-\frac{E_a}{kT}} \frac{dR_{GB}}{dt} + \alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB}} \times \frac{E_a}{kT^2} e^{-\frac{E_a}{kT}} \frac{dT}{dt} \quad (3.5)$$

On peut identifier la vitesse du joint de grains dans le second terme de la somme ainsi obtenue pour arriver à :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dR_{GB}}{dt} \right) = \left( -\alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB}^2} e^{-\frac{E_a}{kT}} + \frac{E_a}{kT^2} \frac{dT}{dt} \right) \frac{dR_{GB}}{dt} \quad (3.6)$$

Sur une courbe retraçant la taille de grain en fonction de la température, au point d'inflexion, la dérivée seconde est nulle. A ce point particulier, la formule suivante est donc vérifiée :

$$\alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB,m}^2} e^{-\frac{E_a}{kT_m}} = \frac{E_a}{kT_m^2} \frac{dT}{dt} \quad (3.7)$$

Le logarithme de l'expression précédente donne la formule suivante :

$$\ln \left( \frac{E_a}{k} \right) + \ln \left( \alpha_{GB} \frac{M_0 \gamma_b}{R_{GB,m}^2} \right) - \frac{E_a}{k} \times \frac{1}{T_m} = \ln \left( \frac{dT}{T_m^2} \right) \quad (3.8)$$

Si on considère que la valeur de  $R_{GB, m}$  ne varie pas avec la rampe de température subie, il est possible de conclure. Une régression linéaire de  $\ln \left( \frac{dT}{T_m^2} \right)$  en fonction de  $\frac{l}{T_m}$  donne le rapport  $-\frac{E_a}{k}$ .

Toute cette analyse repose sur l'hypothèse d'invariance de la taille de grain au niveau du point d'inflexion. De plus, ce type d'analyse nécessite l'extraction directe de la taille de grain au cours de rampe en température, ce qui est difficile dans des motifs. Aussi, nous allons chercher à développer une autre méthodologie pour obtenir l'énergie d'activation de la mobilité dans des lignes de cuivre.

### ***Description du modèle utilisé***

Nos expériences sont basées sur le suivi de la résistance de lignes de cuivre au cours de rampes en température. La résistance est directement proportionnelle à la résistivité dans laquelle il intervient un terme lié à la taille de grain. C'est à partir de ce terme que l'on va suivre les évolutions microstructurales et ainsi que l'on va obtenir les paramètres recherchés.

### **Contribution électrique des joints de grain**

La résistance est mesurée sur des motifs décrits par la Figure 2. 1. La résistivité est extraite à partir de mesure de type TCR décrite dans le chapitre 2. Ici, la mesure est continue, et la microstructure peut changer en cours de recuit. La température maximale à laquelle sera fait l'analyse TCR est donc choisie à 50 °C. On utilisera une dérivation de la résistance en fonction de la température à la place de l'équation (2. 2) :

$$\left. \frac{dR_{elec}}{dT} \right)_{30^\circ C < T < 50^\circ C} = \frac{d\rho}{dT} \frac{l}{w * h} \quad (3.9)$$

Ce qui permet d'extraire les grandeurs géométriques :

$$\frac{l}{w * h} = \frac{\left. \frac{dR_{elec}}{dT} \right)_{30^\circ C < T < 50^\circ C}}{\frac{d\rho}{dT}} \quad (3.10)$$

On pourra donc connaître la valeur de la résistivité à toutes les températures par le calcul suivant :

$$\rho_T = R_{elec,T} \frac{\frac{d\rho}{dT}}{\frac{dR_{elec}}{dT}} \bigg|_{30^\circ C < T < 50^\circ C} \quad (3.11)$$

Il va maintenant s'agir d'extraire la contribution de la taille de grain à la résistivité à toutes les températures. Pour cela, on va supprimer la contribution des flancs de lignes en faisant la différence entre la résistivité à une température donnée et la résistivité à une température de référence, 30 °C :

$$\Delta\rho_G = \rho_T - \rho_{30^\circ C} \quad (3.12)$$

$$\Delta\rho_G = \rho_{0,T} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_T}{2} + \alpha_T^2 - \alpha_T^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_T}\right)} + 0.45(1-p) \frac{I+AR}{AR} \frac{\lambda_T}{w} \right] - \rho_{0,30^\circ C} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_{30}}{2} + \alpha_{30}^2 - \alpha_{30}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_{30}}\right)} + 0.45(1-p) \frac{I+AR}{AR} \frac{\lambda_{30}}{w} \right] \quad (3.13)$$

En effet, seuls  $\rho_0$  et  $\lambda$  avec les interactions électrons phonons, et  $\alpha_T$  avec la croissance de grains varient avec la température. Un développement de l'équation précédente donne :

$$\Delta\rho_G = \rho_{0,T} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_T}{2} + \alpha_T^2 - \alpha_T^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_T}\right)} \right] - \rho_{0,30^\circ C} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_{30}}{2} + \alpha_{30}^2 - \alpha_{30}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_{30}}\right)} \right] + 0.45(1-p) \frac{I+AR}{AR} \left( \frac{\lambda_T \times \rho_{0,T}}{w} - \frac{\lambda_{30} \times \rho_{0,30^\circ C}}{w} \right) \quad (3.14)$$

Or, le produit entre le libre parcours moyen  $\lambda$  et la résistivité  $\rho$  est une constante indépendante de la température, ce qui va donner :

$$\Delta\rho_G = \rho_{0,T} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_T}{2} + \alpha_T^2 - \alpha_T^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_T}\right)} \right] - \rho_{0,30^\circ C} \left[ \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - \frac{\alpha_{30}}{2} + \alpha_{30}^2 - \alpha_{30}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_{30}}\right)} \right] \quad (3.15)$$

Dans cette relation, seules les composantes faisant intervenir la taille de grain sont présentes. La résistivité du matériau massif à 30 °C est connue puisque extraite lors de la modélisation des différentes contributions à la résistivité dans le Chapitre 2. De même, la taille de grain à la température ambiante après dépôt peut être mesurée.

La seule hypothèse faite ici est qu'il n'y a pas de croissance de grains entre la température ambiante (22 °C) où la mesure a été effectuée et la température de la modélisation. Cette hypothèse est la même que celle considérée au moment de l'extraction de résistivité où l'on ne considère pas de changements microstructuraux en dessous de 50 °C. Dans ces conditions, on peut définir  $\rho_{G,T}$  :

$$\rho_{G,T} = \rho_{0,T} \left[ \frac{\frac{I}{3}}{\frac{I}{3} - \frac{\alpha_T}{2} + \alpha_T^2 - \alpha_T^3 \ln \left( 1 + \frac{I}{\alpha_T} \right)} \right] \quad (3.16)$$

Pour toutes les températures,  $\rho_{G,T}$  peut s'exprimer à partir de  $\Delta Q$  et de la valeur de  $\rho_{G,T}$  à 30 °C que l'on peut calculer.

$$\rho_{G,T} = \Delta \rho_G + \rho_{0,30} \left[ \frac{\frac{I}{3}}{\frac{I}{3} - \frac{\alpha_{30}}{2} + \alpha_{30}^2 - \alpha_{30}^3 \ln \left( 1 + \frac{I}{\alpha_{30}} \right)} \right] \quad (3.17)$$

L'évolution de la résistivité des grains  $\rho_{0,T}$  est toujours considérée linéaire en fonction de la température. Il apparaît possible d'extraire, la contribution de la taille de grain à la résistivité que l'on nommera alors  $\eta_{GB}$  :

$$\eta_{GB} = \frac{\rho_{0,T}}{\rho_{G,T}} \quad (3.18)$$

Soit :

$$\eta_{GB} = 1 - \frac{3\alpha_T}{2} + 3\alpha_T^2 - 3\alpha_T^3 \ln \left( 1 + \frac{I}{\alpha_T} \right) \quad (3.19)$$

où

$$\alpha_T = \frac{\lambda_T}{R_{GB,T}} \frac{R}{(I - R)} \quad (3.20)$$

La valeur de  $\eta_{GB}$  est fonction du rapport taille de grain sur libre parcours moyen à travers le paramètre  $a_T$ . La valeur du libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif évoluant avec la température, il y a deux paramètres évoluant dans  $a_T$  avec la température à des vitesses différentes. Aussi, les valeurs de  $a_T$  ne sont pas comparables directement, il faut retrouver la taille de grain. Notons que lorsqu'il n'y a pas d'effet de joint de grains,  $\eta_{GB}$ , qui est le rapport entre la résistivité en présence de joint de grains et la résistivité d'un matériau massif, vaut 1.

### Loi de croissance de grain

Les valeurs des paramètres recherchés sont obtenues par la comparaison avec l'apport à la résistivité d'une taille de grain calculée au cours d'une rampe de température. Le calcul se fait à partir de l'équation (1.44) où la taille de grain va être limitée par une taille de grain finale,  $R_{GB, finale}$ . Ce qui va donner :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = \alpha_{GB} M_0 \gamma_b e^{-\frac{E_a}{kT}} \left( \frac{1}{R_{GB}} - \frac{1}{R_{GB, finale}} \right) \quad (3.21)$$

Pour une vitesse de montée en température  $a$ , cette expression s'écrit :

$$\frac{R_{GB} \times R_{GB, finale}}{R_{GB, finale} - R_{GB}} dR_{GB} = \alpha_{GB} M_0 \gamma_b e^{-\frac{E_a}{k(at+T_0)}} dt \quad (3.22)$$

La taille de grain à une certaine température peut se calculer par l'intégration de cette expression selon :

$$\int_{R_{GB, ini}}^{R_{GB}} \frac{R_{GB} \times R_{GB, finale}}{R_{GB, finale} - R_{GB}} dR_{GB} = \int_0^t \alpha_{GB} M_0 \gamma_b e^{-\frac{E_a}{k(at+T_0)}} dt \quad (3.23)$$

où  $R_{GB, ini}$  est la taille de grain initiale.

Une fois que la taille de grain est calculée, il est possible d'obtenir la contribution des joints de grains à la hausse de la résistivité selon les équations (3.19) et (1.17).

### Résumé de la démarche

La démarche suivie pour obtenir les valeurs de  $\alpha_{GB} M_0 \gamma_b$ , de  $E_a$  et de  $R_{GB, finale}$  est résumée sur la Figure 3. 29.

Par intégration d'une loi de croissance de grain, donnée en (3.21), sur une rampe de température, on parvient à obtenir la taille de grain à tout instant. Les valeurs de taille de grain ainsi obtenues sont dépendantes des paramètres d'entrée  $\alpha_{GB} M_0 \gamma_b$ , de  $E_a$  et de  $R_{GB, finale}$ . Avec l'utilisation des paramètres  $(\rho_0, R, p)$ , on est à même de calculer le terme d'accroissement de la résistivité sous l'influence des joints de grains donné en (3.19).

Les valeurs d'accroissement de la résistivité sous l'influence de la présence des joints de grain obtenus à partir des mesures électriques et du calcul de la taille de grain en croissance sont comparées. Les paramètres intervenant dans la vitesse de la croissance de grains seront ajustés pour que ces termes soient le plus proches possibles. Ainsi, les valeurs de  $\alpha_{GB}M_0\gamma_b$ , de  $E_a$  et de  $R_{GB, finale}$  dans l'équation (3.21) sont déterminées.

### III.2.2.b Résultats et discussion

#### Montage

Les mesures sont pratiquées sur des lignes juste après le dépôt. On va chercher à s'affranchir au maximum de tout effet de *Self annealing* avant de pratiquer les rampes de températures. Le délai maximal entre le dépôt et la mesure est de 7 jours.

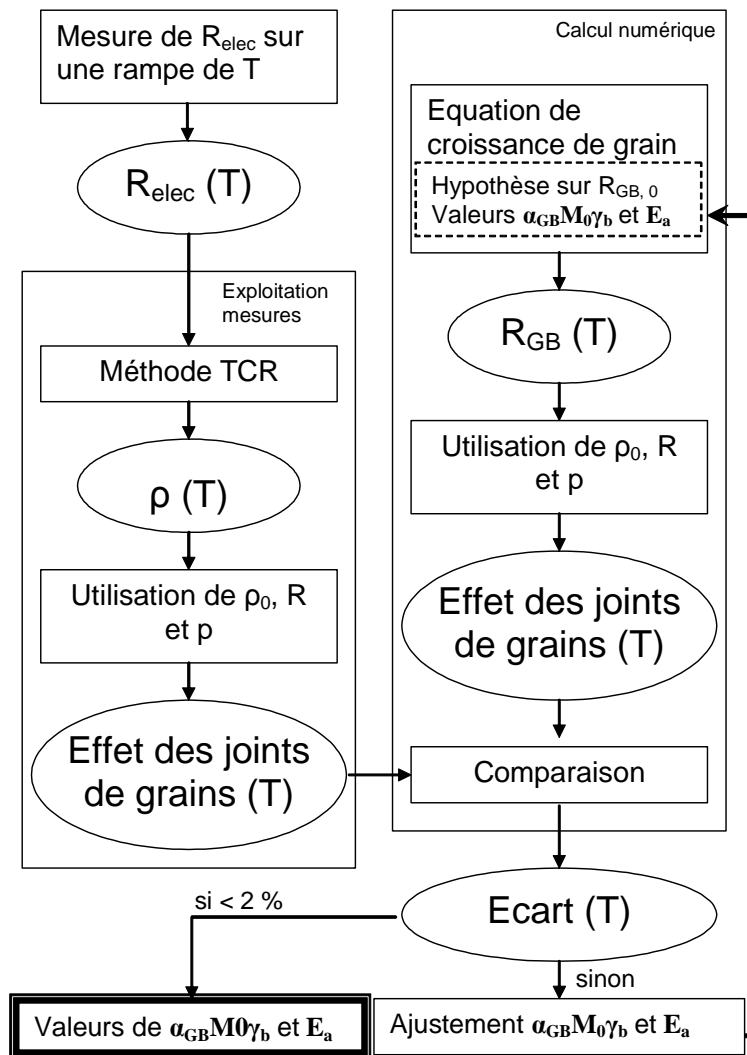


Figure 3. 29 : Résumé de la procédure de détermination de l'énergie d'activation par le suivi *in situ* de la résistance de lignes de cuivre.

Le suivi est assuré sur des structures décrites par la Figure 2. 1. Ces structures sont placées sur un élément chauffant sous un flux d'azote. La mesure est effectuée avec le testeur Agilent 4156.

L'élément chauffant peut suivre des rampes de montée en température contrôlées selon des rampes à des vitesses fixes jusqu'à une température de 200 °C. La vitesse maximale de montée en température à laquelle on peut faire ce type d'analyse est 4 °C / min. Cependant, les analyses sont limitées à 1.67 °C / min pour s'assurer de l'atteinte d'états finaux.

Les modélisations de la taille de grain sont réalisées avec la version 5.1 de Mathematica. Cet outil permet notamment de pratiquer des calculs numériques comme c'est le cas ici.

### ***Validation du montage sur des lignes à la microstructure stabilisée***

La méthodologie précédemment décrite considère que, à microstructure constante, le cuivre en milieu étroit voit sa résistivité varier linéairement avec la température dans les milieux étroits quelque soit les dimensions des lignes. Nous vérifions ce point par des mesures de résistance sur lignes de différentes largeurs préalablement recuites à 400 °C pendant 6 heures au cours de rampes de température de 1.67 °C / min (Figure 3. 30).

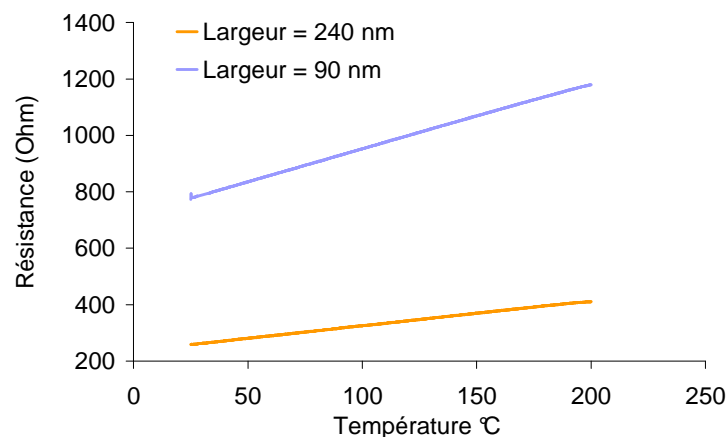


Figure 3. 30 : Evolution de la résistance pour deux lignes de 90 nm de large et de 240 nm de large, préalablement recuites à 400 °C pendant 6 heures entre 25 °C et 200 °C au cours d'une rampe de montée en température de 1.67 °C / min.

### ***Résultats des mesures***

Deux rampes de température sont appliquées sur quatre largeurs de ligne différentes. Les rampes choisies sont 1.67 °C/min et 0.83 °C/min entre des températures de 25 °C et 200 °C. Les quatre largeurs de lignes étudiées sont 70 nm, 120 nm, 230 nm et 1000 nm.

Les mesures de résistance pour ces lignes sont exposées sur la Figure 3. 31. L'évolution des résistances est linéaire avec la température pour les températures inférieures à 70 °C. Puis, la résistance évolue plus lentement avec la température jusqu'à un second ralentissement situé entre 160 °C et 180 °C. Une fois ce second ralentissement passé, la résistance retrouve une croissance rapide avec la température, *a priori* proche de la pente à basse température.

La présence de points d'inflexions nous indique que l'on est en présence de phénomènes thermiquement activés. La diminution de la vitesse de croissance de la résistance avec la température peut s'expliquer par la diminution des contributions à la résistivité en cours de recuit. Quand la taille de grain s'accroît, pour un libre parcours moyen constant, la part des réflexions électroniques sur les joints de grains diminue. De plus, le fait qu'il y ait deux pentes différentes qui sont plus lentes que la pente de départ indique qu'il y a deux phénomènes physiques qui réduisent les contributions à la résistivité. Ce second phénomène pourrait être lié à un dégazage des impuretés présentes dans le film de cuivre après le dépôt [12]. Toutefois, ici, nous nous attacherons à l'étude du premier point d'inflexion.

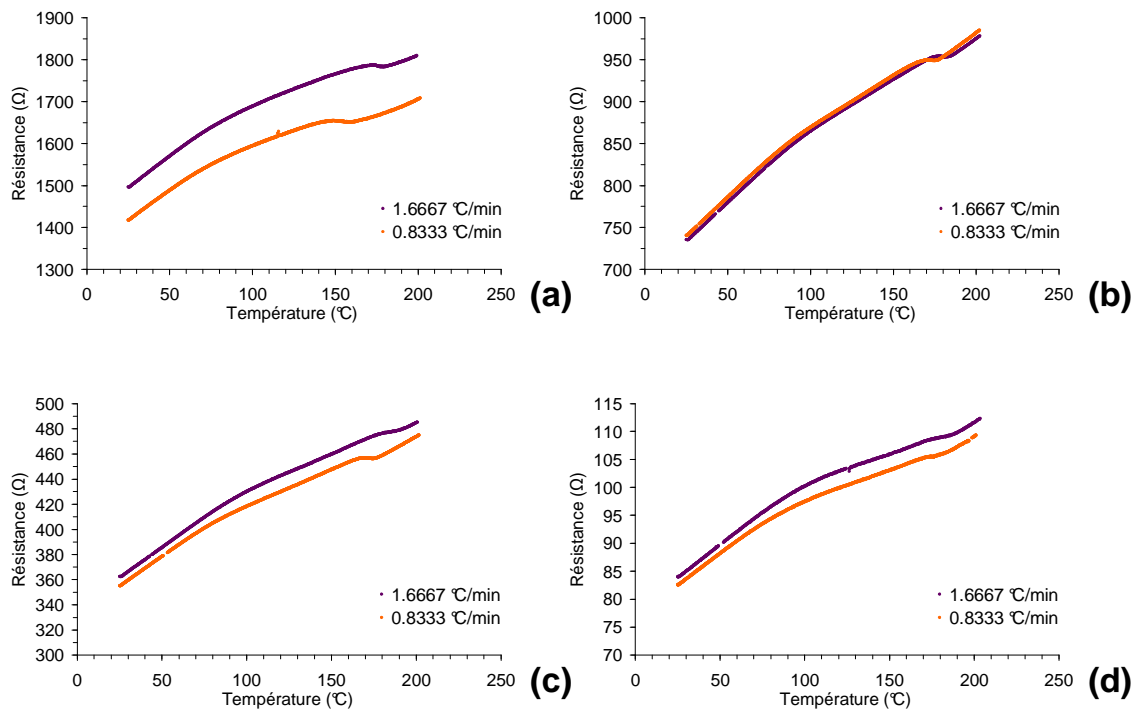


Figure 3. 31 : Mesures de résistance en fonction de la température sur des rampes de 1.67 °C/min et 0.83 °C/min pour des lignes de différentes largeurs. Les largeurs sont d'environ 70 nm (a), 120 nm (b), 230 nm (c) et 1000 nm (d).



Le retour à une variation linéaire de la résistivité avec la température pour les plus hautes températures peut nous indiquer que la microstructure est de nouveau stabilisée. Une autre explication serait que la taille de grain est devenue trop importante par rapport au libre parcours moyen des électrons. Les variations de taille de grain auraient alors un effet négligeable sur la résistivité du matériau.

On peut vérifier qu'il y a eu une évolution microstructurale par un suivi de la résistance électrique d'une ligne au cours d'une seconde rampe. La résistivité serait plus faible au cours de cette seconde rampe. Les rampes de montée en température que l'on applique ici sont courtes, avec une vitesse de  $1.67\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , pour vérifier cette diminution de résistivité sur des lignes dont la résistance a été suivie *in situ* au préalable. La Figure 3. 32 montre les résultats de mesure obtenus après une première rampe de température où la vitesse de montée est  $0.83\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pour des lignes de 230 nm de large et de 1000 nm de large et les compare aux résultats de résistance obtenus après une seconde rampe de température. Au cours de la première rampe de montée en température, la vitesse de montée de la résistance avec la température diminue une première fois vers  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  et une seconde fois vers  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  avant de remonter. Au cours de la seconde rampe en température, la résistance reste une fonction linéaire de la température. De plus, pour une même température, la résistance est plus faible au cours de la seconde rampe jusqu'à une température proche de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de cette température, les résistances au cours des deux rampes successives se superposent. Ces résultats indiquent que l'on a une modification du matériau au cours de la première rampe de montée en température, ce qui n'est pas le cas au cours de la seconde rampe de montée en température. Le fait que les résultats de mesure soient superposés nous indique que les états du matériau sont les mêmes à ces températures, autrement dit, on a atteint un état vers  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  au cours de la première rampe de température qui est le même tout au long de la seconde rampe. Cette taille de grain est stable et c'est donc la taille de grain finale atteinte au cours de la première rampe de montée en température.

Considérant que l'on a une croissance de grains à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  observée dans les recuits dans un four, le premier phénomène réduisant la résistivité intervenant à partir de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  serait une croissance de grain. On cherchera essentiellement à mettre ce phénomène en équations à travers la méthodologie décrite plus haut.

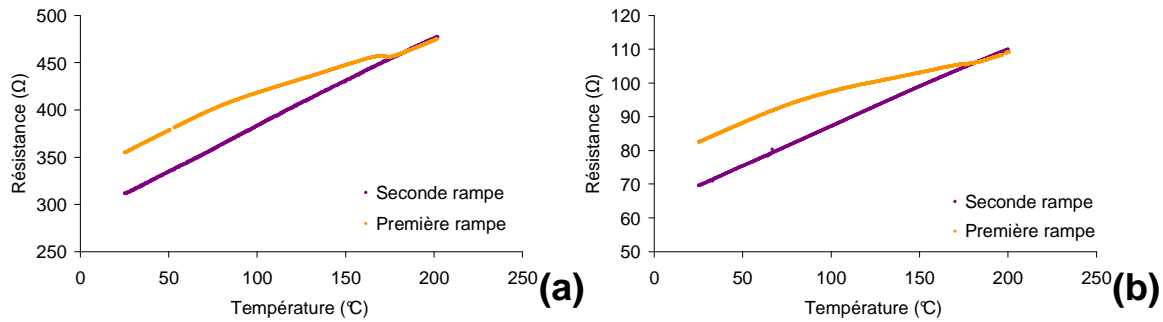


Figure 3. 32 : Mesures de résistance en fonction de la température au cours d'une rampe de température pour des lignes de 230 nm de large (a) et de 1000 nm de large (b). Les lignes la vitesse de montée en température de la première rampe est 0.83 °C/min, la vitesse de montée en température de la seconde rampe est 1.67 °C/min.

### *Exploitation des résultats*

#### **Taille de grain initiale dans les motifs**

Pour modéliser la croissance de grains dans un milieu, il est nécessaire de connaître la taille des grains de cuivre initiale. Cette dernière est mesurée par l'observation de la microstructure de lignes de cuivre immédiatement après le dépôt électrochimique. Dans la ligne étroite, la taille de grain fait la moitié de la largeur de la ligne (Figure 3. 33-a) alors que pour la ligne large, la taille de grain est mesurée à 75 nm (Figure 3. 33-b). Dans ces conditions, on considère que la taille de grain fait la moitié de la largeur de ligne jusqu'à ce que cette dernière soit supérieure à 150 nm, le double de 75 nm. Pour ces largeurs, on considère que la taille de grain est la même pour toutes les largeurs de lignes et qu'elle vaut 75 nm.

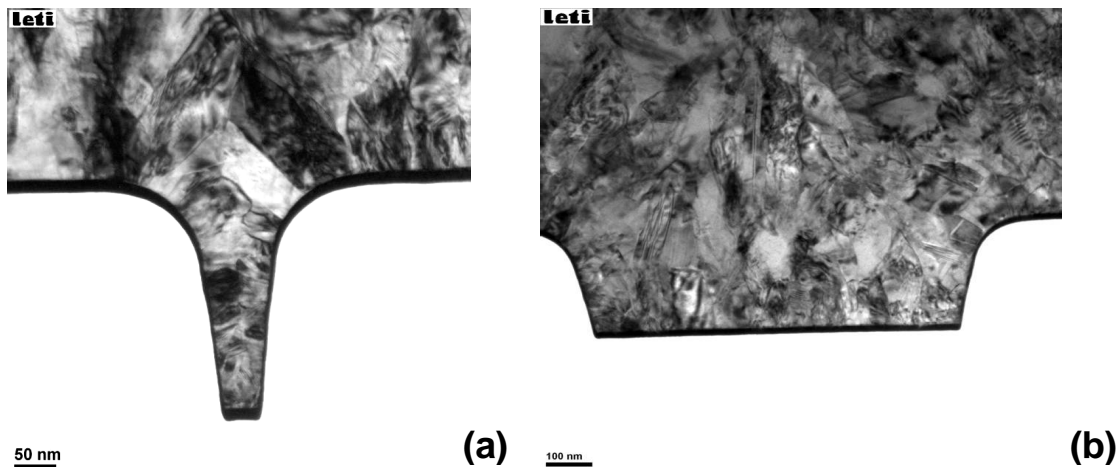


Figure 3. 33 : Observation par microscopie électronique en transmission de lignes de cuivre en vue en coupe après le dépôt électrochimique. Les lignes font 70 nm de large (a) et 600 nm de large (b).

### Tailles de grains finales

Les tailles de grains finales sont vérifiées par des mesures pour trois largeurs de lignes différentes : 70 nm, 120 nm et 1000 nm. Ces tailles de grains sont obtenues par l'observation de la microstructure de ligne de cuivre par microscopie électronique à transmission. Ces observations sont pratiquées longitudinalement aux lignes (Figure 3. 34). Les résultats des mesures sont donnés dans la Table 3. 7. Ce sont ces mesures qui sont utilisées comme valeur de  $R_{GB, \text{finale}}$  dans l'équation (3.21).

Pour les lignes de 230 nm de large, la taille de grain finale est extrapolée à partir des résultats de la Figure 3. 17.

Le terme  $R_{GB, \text{finale}}$  connu, il n'y a plus que deux paramètres d'entrée à la modélisation : l'énergie d'activation de la réaction, et le produit  $a_{GB}M_0\gamma_b$ .

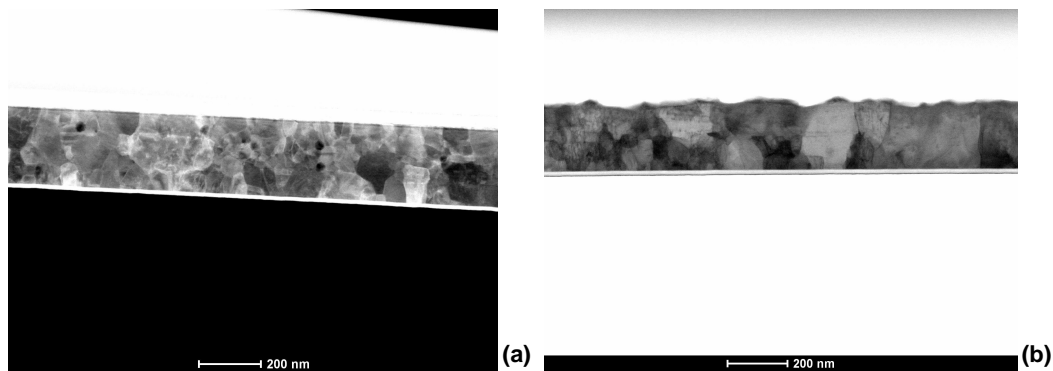


Figure 3. 34 : Observation par microscopie électronique à transmission de lignes de cuivre dans le sens de la longueur après des rampes de températures. Une ligne de 70 nm de large (a) et une ligne de 120 nm de large (b) après une rampe de température de 1.67 °C / min sont présentées.

### Résultats de la modélisation de l'évolution de la taille de grain

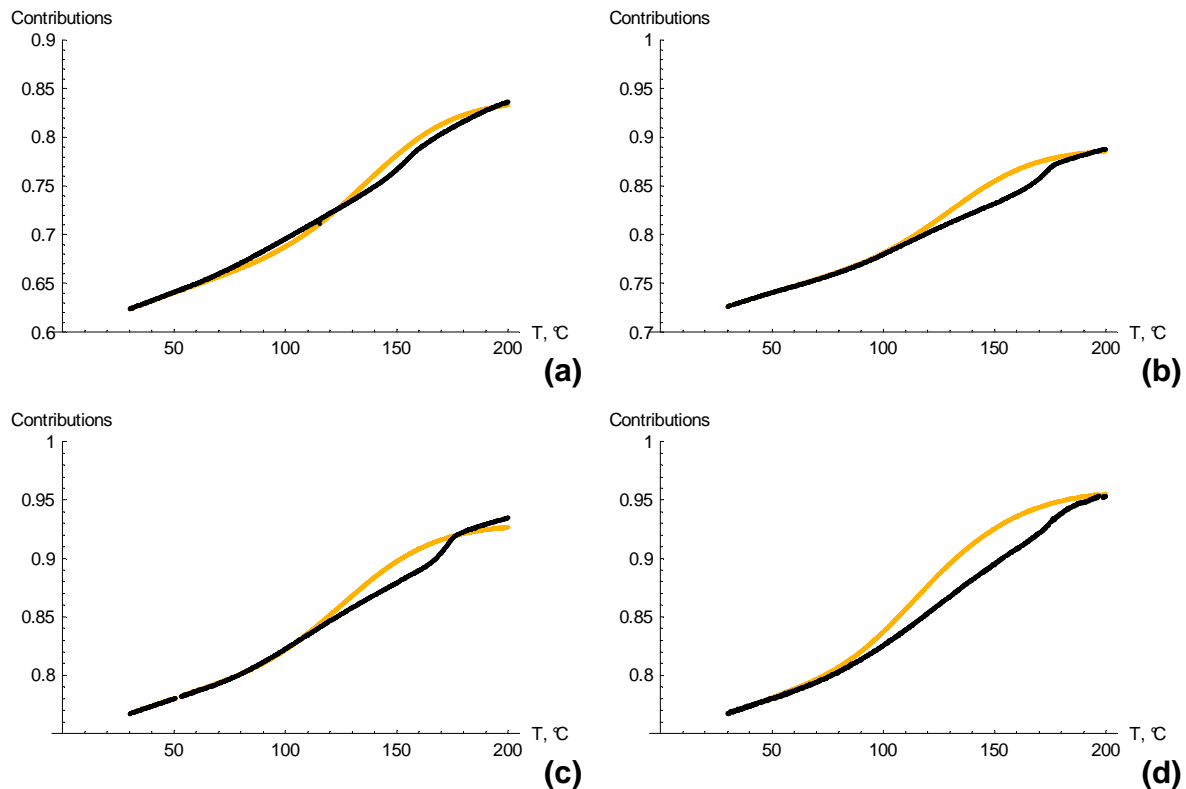
Les paramètres de croissance de grains obtenus par cette méthode sont résumés sur la Table 3. 8. Ces résultats ont été obtenus à partir de la méthode décrite sur la Figure 3. 29. Des exemples de comparaisons entre la contribution des joints de grain à la résistivité modélisée et celle mesurée sont donnés sur la Figure 3. 35.

La Table 3. 7 nous révèle que ces écarts sont faibles pour les lignes les plus étroites, un nanomètre pour les lignes de 70 nm et de 120 nm de large. Pour la ligne de 1000 nm de large, l'écart est plus conséquent. Toutefois, des grains de cette taille ont une influence faible sur la résistivité, on peut comparer la taille mesurée de 300 nm et la taille modélisée de 285 nm au libre parcours moyen électronique dans le cuivre massif, qui est de l'ordre de 40 nm, et donc d'un

point de vue purement électrique cette différence est peu visible. Il est intéressant de noter que la taille finale maximale atteinte, pour les lignes les plus étroites, est de l'ordre de grandeur de la largeur de ligne. Cette limitation de taille, plus importante pour les lignes étroites, semble indiquer une influence des flancs de lignes. La taille de grain maximale serait due à un ancrage sur les interfaces et elle serait de l'ordre de grandeur de la plus petite dimension du milieu dans lequel a lieu la croissance.

Largeur de ligne (nm)	70	120	1000
Taille de grain mesurée (nm)	70	110	300
Taille de grain modélisée obtenue à la fin de la rampe (nm)	69	109	286

**Table 3. 7 : Comparaison des tailles de grains mesurées et obtenues par la modélisation de la croissance de grains en fin de procédé avec une rampe de montée en température de 1.678 °C/min**



**Figure 3. 35 : Comparaison des contributions des joints de grains à la résistivité selon l'expression donnée en (3.19) mesurées et calculées le long d'une rampe de montée en température de 0.8333 °C/min pour des lignes de 70 nm de large (a), 120 nm de large (b), 230 nm de large (c) et 1000 nm de large (d). Les contributions mesurées sont en noir et les contributions modélisées sont en orange**

Largeur (nm)	70	120	230	1000
Taille initiale des grains (nm)	37	60	75	75
Q (eV)	$0.69 \pm 10 \%$	$0.69 \pm 10 \%$	$0.69 \pm 10 \%$	$0.69 \pm 10 \%$
$\alpha_{GB}M_0\gamma_b$ (m <sup>2</sup> /s)	$0.3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$
Taille finale (nm)	70	110	180	300

**Table 3. 8 : Paramètres utilisés pour la modélisation numérique de la croissance de grains à partir de la méthode résumée sur la Figure 3. 29.**

Les résultats de la modélisation de la Table 3. 8 montrent que l'énergie d'activation du phénomène est la même quelque soit la largeur de la ligne dans laquelle l'expérience est réalisée. Cette énergie d'activation est optimisée pour que les courbes mesurées et modélisées se superposent au mieux pour les deux rampes de température. L'erreur est évaluée à 10 % sur ce paramètre. En incluant cette variation sur l'énergie d'activation, la valeur du produit  $\alpha_{GB}M_0\gamma_b$  permettant d'optimiser l'écart entre la mesure et le modèle peut varier d'un ordre de grandeur. La variation se fera dans le même sens que l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation trouvée a une valeur de 0.69 eV. Cette valeur est assez différente des 0.95 eV mesurés par Detavernier *et al.* [11] pour des films minces de cuivre déposés par PVD sur du SiO<sub>2</sub> par la méthode de Kissinger et de l'énergie d'activation de la mobilité des joints de grains fortement désorientés dans le cuivre massif de haute pureté révélée par Haessner et Hofmann [13] vaut 1.28 eV sur un domaine de température de 700 à 975 K. Ces écarts peuvent s'expliquer notamment par le mode de dépôt de cuivre dans les motifs qui pourrait induire une plus grande désorientation des joints de grains. Alors, l'énergie d'activation pour leur mobilité serait diminuée [14]. De plus, les méthodes de caractérisation utilisées sont différentes, la comparaison des résultats est alors difficile.

Bien que les résultats des modélisations ne montrent pas d'écarts au niveau de l'énergie d'activation de la mobilité des joints de grains, il n'en est pas de même au niveau du produit  $\alpha_{GB}M_0\gamma_b$ . Ce produit évolue avec la largeur de ligne. La Figure 3. 36 nous montre que ce produit croît quand la largeur de ligne augmente. Cette croissance semble rapide pour les largeurs de lignes étroites et elle semble plus lente pour les largeurs de ligne plus importante. L'origine de cet accroissement peut être liée aux trois membres du produit :

- $\alpha_{GB}$  : cette grandeur dépend des degrés de libertés lors de la croissance de grain. Sa valeur est différente selon que la croissance de grains se produise à deux ou trois dimensions [14]. Des valeurs de 0.5 pour un réseau à deux

dimensions et de 1 pour des réseaux à trois dimensions sont avancées. On peut alors aisément imaginer que pour une croissance de grains à une dimension, la valeur de  $\alpha$  soit encore différente.

- $\gamma_b$  est l'énergie spécifique des joints de grains. Bien qu'elle s'exprime différemment pour les joints de grains faiblement et fortement désorientés, il semble difficile de la relier à la géométrie du joint de grains [14]. De plus, même si des variations peuvent être liées à la désorientation du joint de grain, elles sont faibles, d'un facteur 2 seulement. Aussi, une variation du produit  $a_{GB}M_0\gamma_b$  d'un facteur 10 comme on peut le voir ici ne semble pas être due seulement à l'énergie spécifique de joints de grains.
- $M_0$  est le terme préexponentiel de la mobilité des joints de grains. Pour des joints de grains fortement désorientés, cette valeur est liée à la probabilité de passage d'un atome d'un grain à l'autre. Cette grandeur peut être affectée par la présence d'impuretés dans le joint de grains qui vont en diminuer sa valeur [15, 16].

On peut comparer les valeurs obtenues ici avec les expériences de croissance de grains à température ambiante. Il est remarquable que l'utilisation de la valeur du produit  $a_{GB}M_0\gamma_b$  et de l'énergie d'activation identifiés ici nous donne une vitesse de joints de grain de 0.002 nm / min pour des grains de 200 nm avec une taille de grain finale de 330 nm. Cette valeur est très proches des 0.0025 nm / min mesurés dans un film mince en recuit à température ambiante dans des conditions équivalentes. Ainsi, les valeurs numériques obtenues ici permettent de reproduire la vitesse de *Self Annealing*.

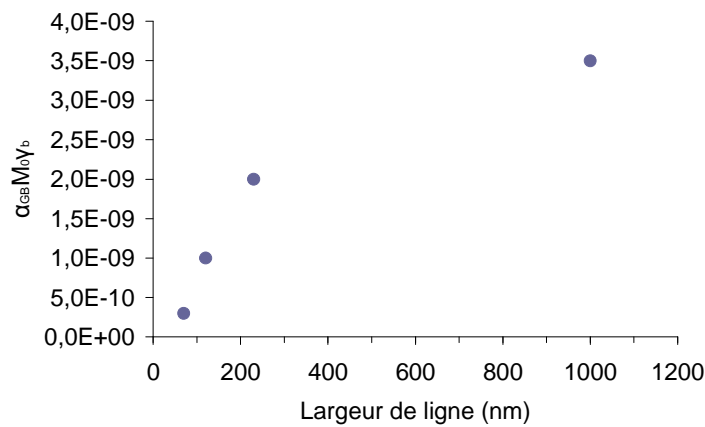


Figure 3. 36 : Variation du produit  $a_{GB}M_0\gamma_b$  obtenu par la modélisation en fonction de la largeur de ligne.

Pour l'extension de ce modèle à une croissance de grains à de plus hautes températures, notamment pour une compréhension des différences entre les états finaux obtenus à 150 °C et à 400 °C, d'autres phénomènes doivent être pris en compte. Tout d'abord, la seconde rupture de pente observée sur les courbes expérimentales de la Figure 3. 31 doit être explorée. De plus, il est probable que la cinétique de mouvement de joints de grain soit plus complexe que celle de l'équation (3.21) comme discuté dans le Chapitre 1. Il faudrait prendre en compte des forces motrices et / ou des forces d'ancrage supplémentaires. Ces participations énergétiques pourraient être à l'origine de la différence de taille de grain observée après les recuits aux différentes températures.

### III.3 Conclusions

Ces différentes analyses de la croissance de grains dans les milieux confinés en dimensions nous révèlent l'importance du degré de liberté dimensionnel sur la croissance de grain. En effet, plusieurs différences apparaissent entre les résultats de croissance de grains dans les films et dans les lignes de cuivre.

Dans les films minces, pour une température de recuit supérieure à 150 °C, les phénomènes liés à la croissance de grains dépendent peu de la température de recuit. Quelle que soit la température, les phénomènes mis en jeu sont rapides ; les états sont stabilisés après des recuits de cinq minutes. De plus, la taille de grain après croissance ne dépend pas de la température qui peut toutefois modifier la texture des films. Après la croissance de grain, les films présentent une contamination faible avec la présence de chlore au niveau des joints de grains. Le seul paramètre sur lequel la température joue un rôle semble être la texturation des films de plus de 700 nm d'épaisseur en ajoutant une composante {100} à leur texturation.

Dans les lignes, la largeur de ligne est un paramètre important. En effet, celle-ci va jouer sur la taille de grain finale et surtout distinguer les tailles obtenues en fonction de la température de croissance de grain. Pour les lignes de plus de 700 nm de large sur 250 nm de haut, la taille de grain après un recuit à 400 °C et un recuit à 150 °C est la même. Aussi, la résistivité atteinte après ces deux recuits est proche. De plus, pour ces largeurs de lignes, la taille de grain semble être indépendante de la largeur de ligne (Figure 3. 17). Cette largeur de ligne joue également un rôle sur la contamination des lignes. Plus les lignes sont étroites, plus le niveau de contamination en chlore et en soufre des lignes est élevé. Ce niveau de contamination n'est pas influencé par la température de recuit des lignes.

On pourra ainsi assimiler la croissance de grains dans les lignes les plus larges à une croissance de grains dans des films minces. La croissance de grains étant limitée par la plus petite dimension du milieu, la hauteur de ligne, qui va agir comme l'épaisseur d'un film. On retrouve ainsi des orientations de grains communes pour des épaisseurs équivalentes (Figure 3. 5 – a et Figure 3. 18 – a pour le recuit à 150 °C pendant 6 heures et Figure 3. 19 – a et Figure 3. 6 pour le recuit à 400 °C pendant 6 heures). De plus, les tailles de grains sont du même ordre de grandeur pour des recuits identiques (Figure 3. 17 et Table 3. 3) et les niveaux de contaminations sont identiques (Figure 3. 3, Figure 3. 25, Figure 3. 26 et Figure 3. 27).

Pour les lignes les plus étroites, dont la largeur est inférieure à 300 nm, la taille de grain est d'autant plus faible que la ligne est étroite (Figure 3. 17). Ainsi, pour les lignes les plus étroites, les flancs de lignes vont jouer un rôle sur la croissance de grain. De plus, ces parois supplémentaires jouent sur l'orientation des grains dans les lignes en alignant les grains avec leur direction  $\langle 110 \rangle$  dans le sens des lignes pour des lignes dont la largeur est inférieure à 250 nm pour 250 nm de haut. De plus, les phénomènes sont plus lents que dans les films minces, un recuit de 6 heures étant nécessaire pour stabiliser la taille de grain (Figure 3. 16). Par le suivi de l'évolution de la résistance durant un recuit, nous avons montré que cette différence de cinétique est due à la diminution de la mobilité des joints dans les lignes les plus étroites. Elle peut être associée à l'assimilation d'impuretés dans le matériau au cours du procédé de dépôt électrochimique que l'on retrouve sur les profils des Figure 3. 25, Figure 3. 26 et Figure 3. 27.

Pour des lignes étroites, le comportement de la croissance de grains dépend également de la température de recuit : pour une taille de motif identique, la taille de grain est plus importante après un recuit à 400 °C qu'après un recuit à 150 °C (Figure 3. 15 et Figure 3. 17). Plusieurs explications ont été avancées.

Les travaux présentés dans ce chapitre vont être utilisés de façon à comprendre la croissance de grains dans une structure Damascène où l'on a une ligne de cuivre accolée à un réservoir de cuivre assimilable à un film mince.



## Références Chapitre 3

- [1] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 76<sup>th</sup> Edition, New York, 1995.
- [2] C.V. Thompson Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, Annual Review Materials Science, Vol. 30, pg 159-190, 2000.
- [3] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends, Wiley, New York, 1987.
- [4] K. Pantleon and M.A.J. Somers, In situ investigation of the microstructure evolution in nanocrystalline copper electrodeposits at room temperature, Journal of Applied Physics, Vol. 100, pg. 114319-1-114379-7, 2006.
- [5] Y. Estrin, G. Gottstein, E. Rabkin, L.S. Shvindlerman, Grain growth in thin metallic films, Acta Materialia, 49, pp. 673-681, 2001.
- [6] F. Ma, J-M. Zhang, K-W. Xu, Surface-energy-driven abnormal grain growth in Cu and Ag films, Applied Surface Science, 242, pp. 55-61, 2005.
- [7] S.-H. Rhee, Y. Du, P.S. Ho, Thermal stress characteristics of Cu/oxide and Cu/low-k submicron interconnect structures, Journal of Applied Physics, Vol. 93 (7), pp. 3926-3933, 2003.
- [8] C.V. Thompson and R. Carel, Stress and grain growth in thin films, Journal of mechanical physics solids, Vol. 44(5), pp. 657-673, 1996.
- [9] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 57 (4), pp. 217-221, 1956.
- [10] H.E. Kissinger, Reactor kinetics in differential thermal analysis, Analytical chemistry, Vol. 29 (11), pp. 1702-1706, 1957.
- [11] C. Detarvernier, S. Rossnagel, C. Noyan, S. Guhan, C. Cabral and Jr and C. Lavoie, Thermodynamics and kinetics of room temperature microstructural evolution in copper films, Journal of Applied Physics, Vol. 94(5), pg 2874-2881, 2003.
- [12] S.H. Brongersma, I. Vervoot, M. Judelwicz, H. Bender, T. Conard, W. Vandervorst, G. Beyer, E. Richard, R. Palmans, S. Lagrange, K. Maex, Non-Correlated behaviour of sheet resistance and stress during self-annealing of electroplated copper, Proceedings of the International Interconnect Technology Conference, IITC 1999, IEEE, San Francisco, pp. 290-292, 1999.
- [13] F. Haessner, S. Hofmann, Recrystallization of metallic materials, Haessner. DR Rieder Verlag, Stuttgart, 1978.
- [14] F.J. Humphreys and M. Hatherly, Recrystallisation and related annealing phenomena, Pergamon Press, 1995, Oxford.

[15] J.W. Cahn, The impurity drag effect in grain boundary motion, *Acta Metallurgica*, Vol. 10, no 09, pp 789-798, 1962.

[16] M. Hillert, Solid drag in grain boundary migration and phase transformation, *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 5289-5293, 2004.







# IV Interaction croissance films lignes – application au procédé Damascène

<b>IV.1</b>	<b>CROISSANCE DE GRAINS DANS LA STRUCTURE DAMASCENE.....</b>	<b>139</b>
<b>IV.2</b>	<b>IDENTIFICATION DE L'EFFET DE SUREPAISSEUR .....</b>	<b>141</b>
IV.2.1	EFFET DE LA SUREPAISSEUR SUR LES CONTAMINANTS DANS LES LIGNES DE CUIVRE.....	141
IV.2.2	EFFET DE LA SUREPAISSEUR SUR L'ORIENTATION CRISTALLINE DANS LES LIGNES.....	143
IV.2.3	EFFET DE LA SUREPAISSEUR SUR LA TAILLE DE GRAIN .....	148
IV.2.4	EFFET DE LA SUREPAISSEUR SUR LA MORPHOLOGIE DES GRAINS.....	149
IV.2.5	DISCUSSION.....	151
IV.2.6	EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA PROFONDEUR D'INVASION.....	152
IV.2.6.a	<i>Principe de l'analyse.....</i>	<i>153</i>
IV.2.6.b	<i>Mise en équation du problème .....</i>	<i>154</i>
IV.2.6.c	<i>Evaluation expérimentale de la profondeur d'invasion au cours d'un recuit à 150 °C.....</i>	<i>155</i>
<b>IV.3</b>	<b>MODELISATION DE L'INTERACTION ENTRE LES GRAINS DANS UNE LIGNE ET DANS UN FILM EN CONTACT AU MOMENT DE LEUR CROISSANCE .....</b>	<b>158</b>
IV.3.1	PRINCIPE DE LA MODELISATION.....	158
IV.3.2	CALCUL DE LA PROFONDEUR DE L'INVASION.....	161
IV.3.3	CORRELATION ENTRE LE MODELE ET LES OBSERVATIONS.....	166
<b>IV.4</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>168</b>
	<b>REFERENCES CHAPITRE 4 .....</b>	<b>170</b>

L'architecture Damascène peut être vue comme une combinaison des systèmes simples étudiés dans les chapitres précédents, le film mince et la ligne isolée. Les deux milieux sont en contact et en interaction puisque qu'un grain d'un des deux systèmes peut croître aux dépens de ceux de l'autre système. Ce chapitre va décrire les phénomènes mis en œuvre lors de la croissance de grains dans ce type d'architecture.

Dans une première partie, nous allons observer l'influence du surplus de cuivre sur la taille de grain obtenue dans la ligne. Des comparatifs de taille de grain et de leur morphologie vont être faits en fonction de la taille de ligne et de la température de recuit.

Dans un deuxième temps, nous allons chercher à identifier en quoi la présence d'un film de cuivre accolé à une ligne va modifier la croissance de grains dans cette dernière. Deux principaux effets vont être explorés : l'effet de la surépaisseur sur la taille de grain et sur l'orientation cristalline dans les lignes. Il sera alors possible d'en déduire les mécanismes de croissance dans les structures Damascènes.

La dernière partie sera consacrée à la compréhension des mécanismes de croissance de grain. Une analyse statistique des interactions entre les croissances dans la surépaisseur et dans la ligne sera effectuée. Puis, en se basant sur une évolution simplifiée de la taille de grain, on cherchera à comprendre l'interaction entre ces deux milieux en fonction de paramètres cinétiques de croissance de grains et des grandeurs géométriques du milieu.

## IV.1 Croissance de grains dans la structure Damascène

Lorsque l'on travaille dans le cadre d'une intégration classique, le recuit conduisant à la croissance de grains est pratiqué avant le polissage mécano-chimique. Dans ce cas, il y a toujours un surplus de cuivre au moment de cette croissance (Figure 1. 5). Dans cette configuration, des interactions sont possibles entre les grains de la surépaisseur et de la ligne au moment du recuit de croissance de grain.

Des recuits sont pratiqués sur de telles structures. Ces recuits sont à des températures de palier de 150 °C, 250 °C et 400 °C. Ces paliers en températures ont des durées allant de 5 minutes à 12 heures.

Les résultats des mesures de résistivités sur ces structures sont donnés sur la Figure 4. 1. Sur ce graphe, les résistivités des lignes de cuivre sont reportées en fonction des largeurs de ligne pour des hauteurs de 250 nm. La résistivité d'un échantillon non recuit est donnée en référence. Les résistivités de lignes augmentent lorsque la largeur de ligne diminue sous l'effet des différentes contributions. Les échantillons présentent des valeurs de résistivité bien inférieures à celle des lignes non recuites. Concernant les échantillons recuits, les résistivités des lignes larges ( $w > 600$  nm) ne présentent pas de différence. Par contre, plus la largeur des lignes diminue, plus l'impact des recuits se fait sentir. Plus la température de recuit est élevée, plus la résistivité de ligne est faible. De même, pour les lignes étroites, les résistivités après recuit se distinguent en fonction de la durée des recuits, elle est plus faible pour les recuits les plus longs. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la Figure 4. 2. Sur ce graphe, les résistivités sont reportées pour les différentes températures de recuits en fonction de la durée du palier pour une ligne de 70 nm de large. Considérant que les différences de résistivité sont dues à des différences dans la taille de grain, on peut suivre une cinétique de l'évolution microstructurale en fonction de la température de recuit. Dans les premiers temps des recuits, la résistivité diminue rapidement puis se stabilise. Notons que la valeur dépend de la température de recuit. Ces valeurs sont toutes différentes comme dans le cas des lignes isolées recuites (chapitre précédent). Ce qui laisse penser à une différence de régime de croissance dans les lignes en fonction de la température de recuit dans cette architecture.

De plus, pour des conditions de recuit particulières, des différences de morphologie des grains dans les lignes apparaissent. Une ligne de 140 nm de large, après un recuit à 150 °C pendant 6 heures est représentée sur la Figure 4. 3-a. Plusieurs grains sont visibles dans



l'épaisseur d'une tranchée. Au-delà d'une largeur de ligne de 250 nm, les grains sont étendus sur toute la hauteur de la ligne (Figure 4. 3-b). Cette dernière microstructure est semblable à ce qui apparaît dans des films minces dans lesquels les grains deviennent rapidement colonnaires. On pourrait alors supposer que la microstructure dans les lignes les plus larges est une continuité de la microstructure dans la surépaisseur de cuivre selon le mécanisme d'envahissement décrit sur les Figures 1.20-b et c, ce qui ne serait plus le cas pour les lignes les plus étroites où il y a plusieurs grains dans l'épaisseur. Il y a interaction entre la microstructure de la surépaisseur et celle de la ligne de cuivre. C'est cette interaction que nous allons étudier.

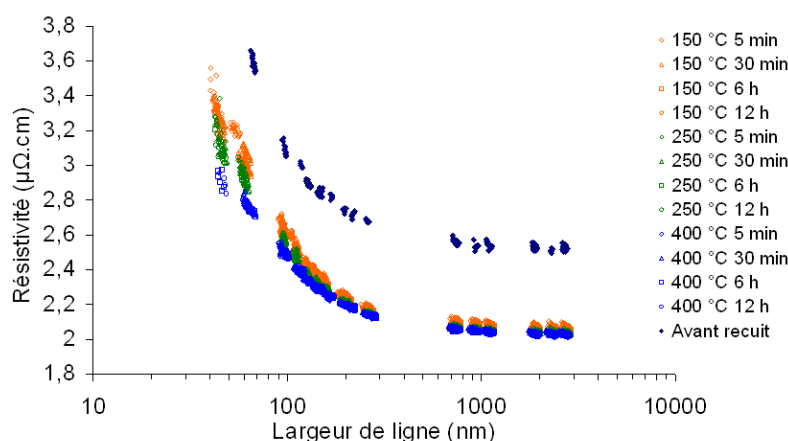


Figure 4. 1: Résultats de mesures de résistivité dans des lignes de cuivre où la surépaisseur due à l'intégration Damascène était présente au moment de la croissance de grain. La température lors de la mesure est de 30 °C. La hauteur de ligne est 250 nm.

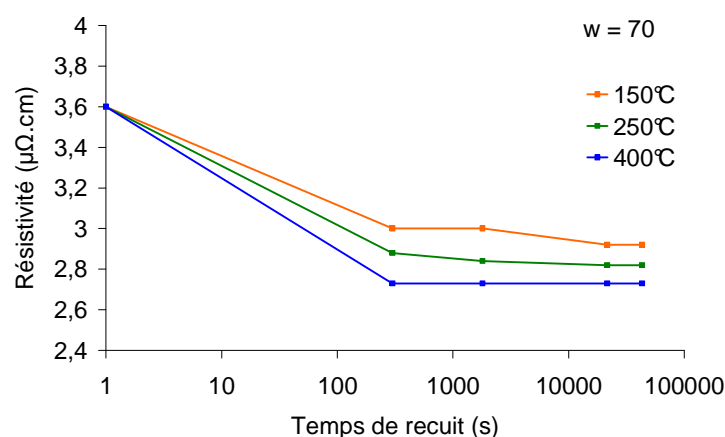


Figure 4. 2: Evolution de la résistivité de ligne en fonction de la durée du palier de recuit pour une ligne de 70 nm de large pour 250 nm de haut pour trois températures de recuit. La résistivité d'une ligne non recuite est représentée à 1 seconde comme référence.

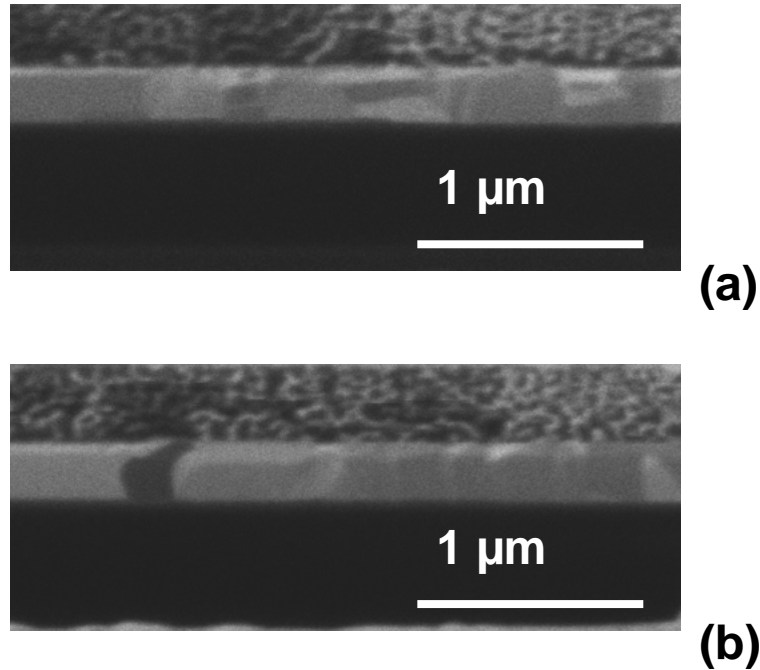


Figure 4. 3 : Vues de côté en microscopie ionique de lignes de cuivre recuites à 150 °C pendant 6 heures pour une ligne de 140 nm de large (a) et une ligne de 250 nm de large (b).

## IV.2 Identification de l'effet de surépaisseur

L'interaction entre les grains de la surépaisseur et ceux de la tranchée peut être identifiée de plusieurs façons. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'impact d'une surépaisseur de cuivre lors du recuit sur la composition des lignes, sur l'orientation cristalline des grains de la ligne de cuivre et sur la taille de grain moyenne.

Nous allons comparer les microstructures après des traitements communs pour des lignes de cuivre avec et sans surépaisseur. Pour cela, le polissage mécano-chimique sera pratiqué après ou avant le recuit de croissance de grain. Ce dernier cas ayant été traité dans le chapitre précédent. Au niveau des conditions de recuit, on va appliquer des recuits à 400 °C et 150 °C pendant 6 heures après lesquels la microstructure est stabilisée (Figure 3. 14 et Figure 4. 2).

### IV.2.1 *Effet de la surépaisseur sur les contaminants dans les lignes de cuivre*

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans les lignes étroites, la présence de carbone est très faible quelle que soit la largeur de ligne et sa présence semble être la conséquence d'un dépôt préalable au dépôt électrochimique de cuivre. Aussi, nous n'allons nous intéresser

qu'aux profils de concentration de chlore et de soufre dans les lignes. La Figure 4. 4 donne les profils de concentration obtenus par ToF-SIMS de chlore et de soufre pour des lignes de 90 nm, 250 nm et 3  $\mu\text{m}$  après des recuits à 150 °C et à 400 °C avec et sans surépaisseur de cuivre au moment du recuit.

Il apparaît que le niveau des contaminants dans le cuivre est d'autant plus élevé que les lignes sont étroites. Cette différence de niveaux de contamination peut être la conséquence d'un plus grand nombre d'additifs chimiques actifs dans les lignes les plus étroites. De plus, les niveaux des contaminants sont indépendants du traitement subi par les lignes. Seules les lignes de 250 nm et de 3  $\mu\text{m}$  recuites à 400 °C après le polissage mécano-chimique présentent un taux de contamination plus élevée que les autres à proximité de la surface. Cependant ces analyses ne permettent pas d'identifier un quelconque effet de la surépaisseur de cuivre dans les lignes de cuivre sur le taux d'impuretés dans la ligne.

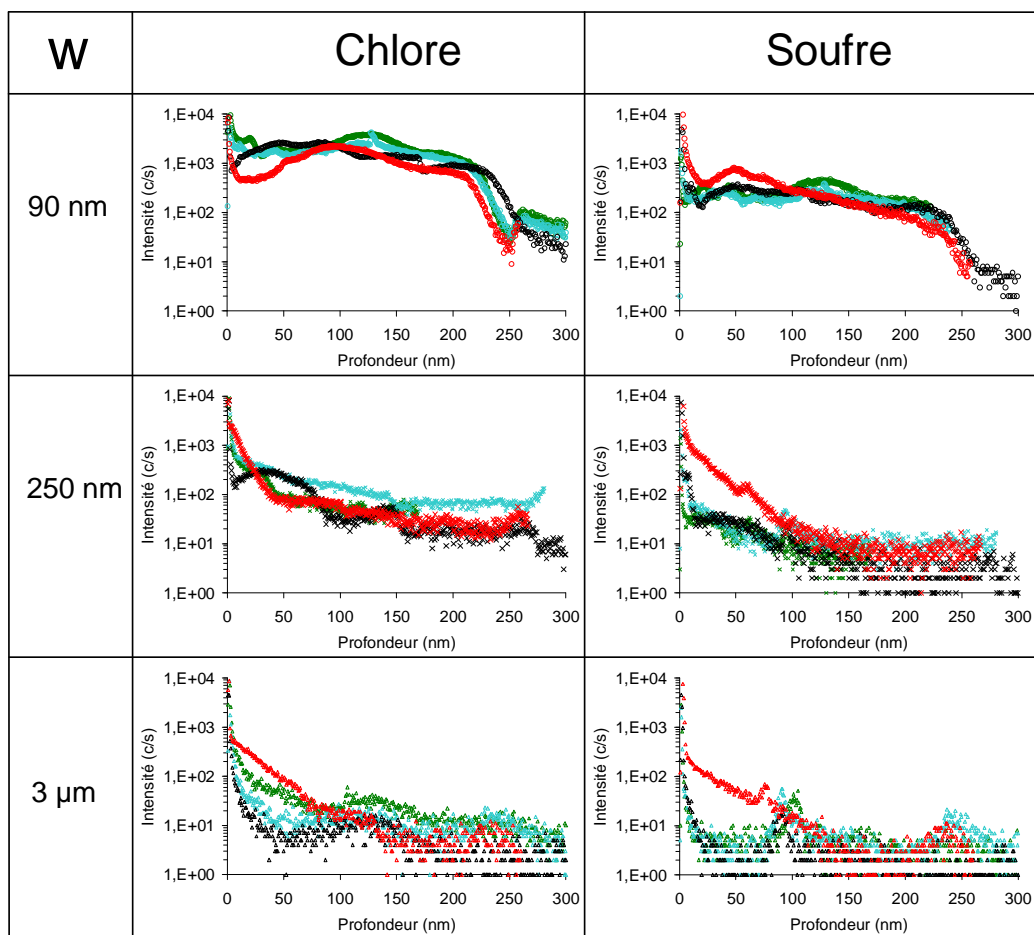


Figure 4. 4 : Profils de chlore et de soufre obtenus par tof-SIMS sur des lignes de cuivre de différentes largeurs après différents traitements thermiques Les zones d'analyse sont des carrés de 80  $\mu\text{m}$  de côté. Les profils obtenus sur des lignes recuites après le polissage mécano-chimique sont en rouge pour un recuit à 400 °C et en noir pour un recuit à 150 °C. Les profils obtenus sur des lignes recuites avec une surépaisseur de cuivre sont en bleu pour un recuit à 400 °C et en vert pour un recuit à 150 °C.

## ***IV.2.2 Effet de la surépaisseur sur l'orientation cristalline dans les lignes***

Les analyses en  $\theta - 2\theta$  après le polissage ménaco-chimique sont présentées sur les Figure 4. 5 et Figure 4. 6. Sur ces spectres, il apparaît que la direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat est l'orientation favorisée. Pour tous les recuits, on retrouve également des grains dont les plans  $\{200\}$  sont parallèles au fond de ligne. L'intensité de ces pics de diffraction des plans  $\{111\}$  est toujours plus élevée que celle des plans  $\{200\}$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'orientation  $\langle 200 \rangle$  n'est pas visible dans les lignes étroites sans surépaisseur de cuivre lors du recuit. A l'inverse, elle est présente dans les films de 700 nm d'épaisseur (Chapitre 3). Notons par ailleurs que la surépaisseur de cuivre fait 700 nm d'épaisseur. Les grains de cuivre ayant cette orientation seraient des extensions de grains de la surépaisseur dans la ligne.

Les analyses dans les conditions de Bragg des plans  $\{111\}$  pour un angle  $\psi$  à  $70^\circ$  selon l'angle  $\varphi$  donne des informations sur l'orientation des grains dans la direction de la ligne (Figure 4. 7). De même que dans les lignes étroites recuites après le polissage, on observe que les grains présentant une direction  $\langle 111 \rangle$  normale au substrat ont une direction  $\langle 110 \rangle$  le long des lignes dans les lignes de 90 nm et 250 nm de large et qu'il n'y a pas d'orientation particulière des grains  $\{111\}$  dans les lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large.

En se plaçant dans les conditions de Bragg de diffraction des plans  $\{111\}$  pour un angle de  $\varphi$  de  $0^\circ$ , on effectue un balayage selon l'angle  $\psi$  (Figure 3. 10). Les résultats sont montrés sur la Figure 4. 8. On retrouve des plans  $\{111\}$  à des angles  $\psi$  de  $70^\circ$  et de  $54.5^\circ$ . La présence de ces plans confirme les résultats des Figure 4. 5 et Figure 4. 6 : il y a des plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  parallèles à la surface du substrat de silicium. Si on se place dans les conditions de Bragg des plans  $\{200\}$  et que l'on pratique la même opération, on va voir la présence d'autres plans parallèles à la surface qui ne sont pas les mêmes selon recuits pratiqué (Figure 4. 9). Pour un recuit à  $150^\circ\text{C}$ , sur la Figure 4. 9 – a, on voit un pic pour un angle  $\psi$  proche de  $55^\circ$  pour toutes les largeurs de lignes, ce pic est significatif de plans  $\{111\}$  parallèles au substrat. Pour les lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large, on retrouve également des pics de diffraction pour  $\psi$  nul indiquant la présence de plans  $\{100\}$  parallèles à la surface. Ici, on confirme les observations de la Figure 4. 5 : les grains sont majoritairement orientés avec leur direction  $\langle 111 \rangle$  perpendiculaire au substrat ; on retrouve des grains orientés  $\{100\}$  pour toutes les largeurs de lignes, mais avec une présence plus significative pour les lignes les plus larges. L'analyse la Figure 4. 9-b nous indique la présence de plusieurs orientations après un recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Pour toutes les largeurs de lignes, on retrouve des pics de

diffraction pour des angles  $\psi$  de  $0^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $55^\circ$ . Ces pics sont respectivement significatifs de grains orientés avec des plans  $\{100\}$ ,  $\{511\}$ ,  $\{311\}$  et  $\{111\}$  parallèlement à la surface.

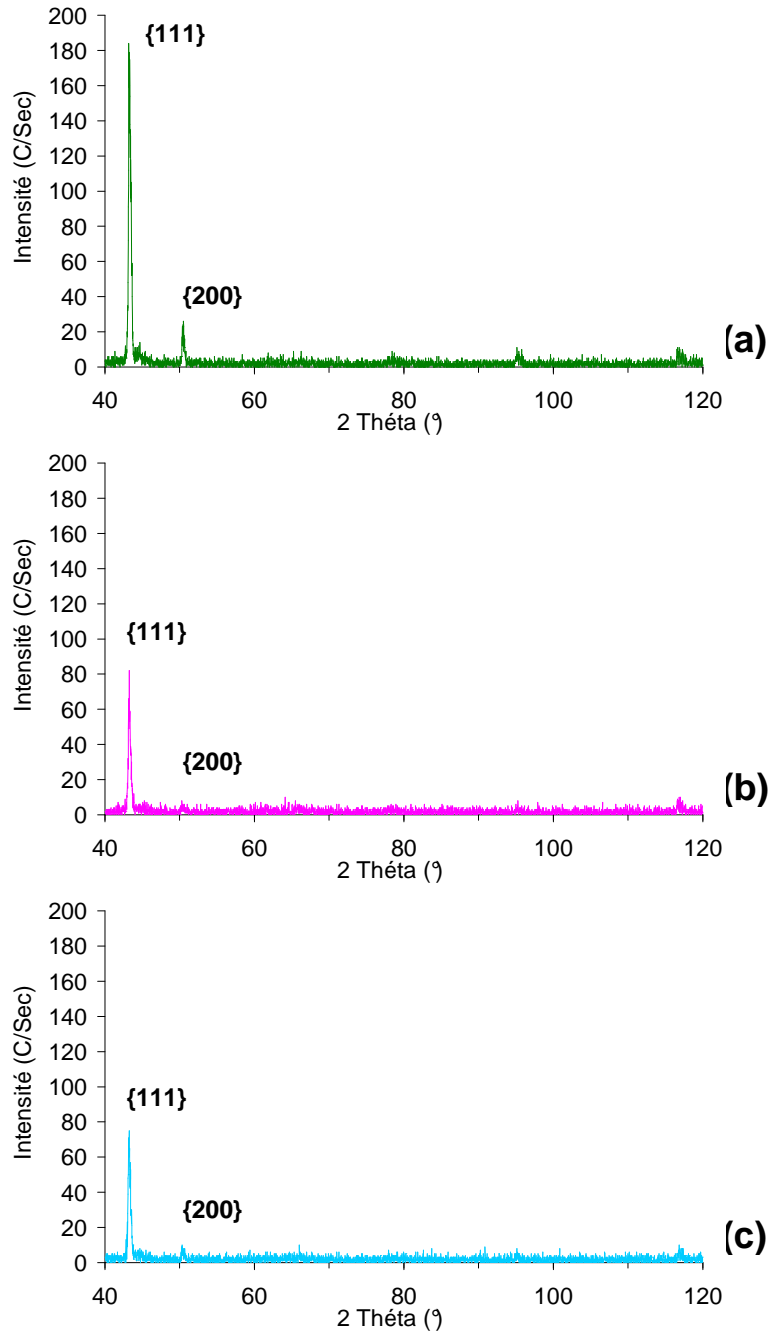


Figure 4. 5 : Figure de diffraction de lignes de cuivre en  $\theta$  –  $2\theta$ . Les lignes de cuivre ont été recuites à  $150^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. La hauteur des lignes est 250 nm. Les largeurs de lignes sont  $3\text{ }\mu\text{m}$  (a), 250 nm (b) et 90 nm (c). Les mesures ont été réalisées après l'étape de polissage mécano chimique.

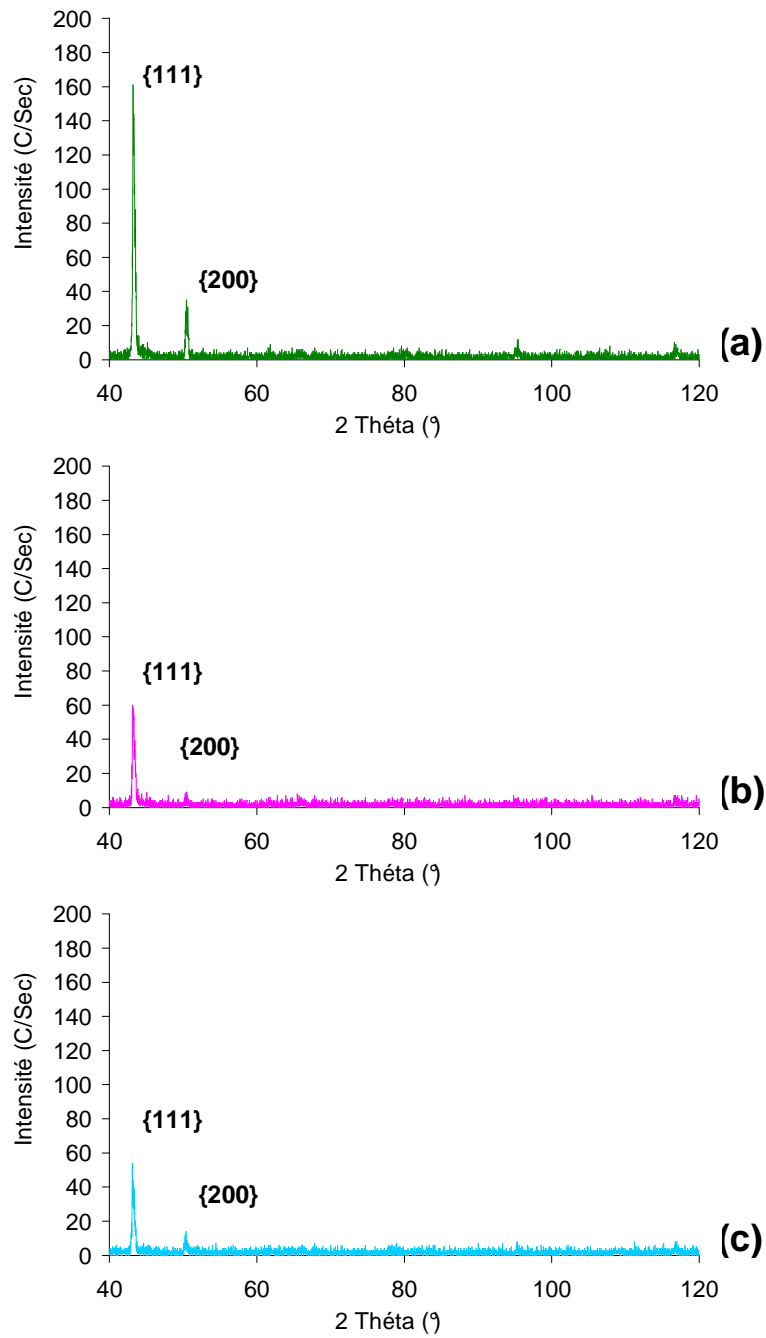
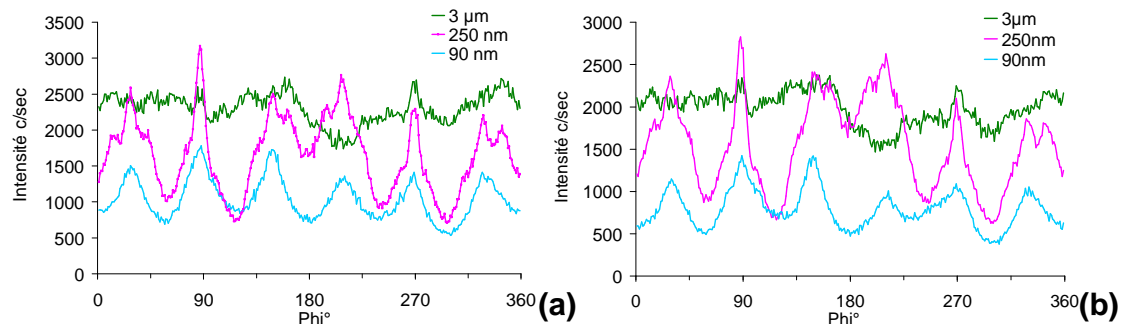
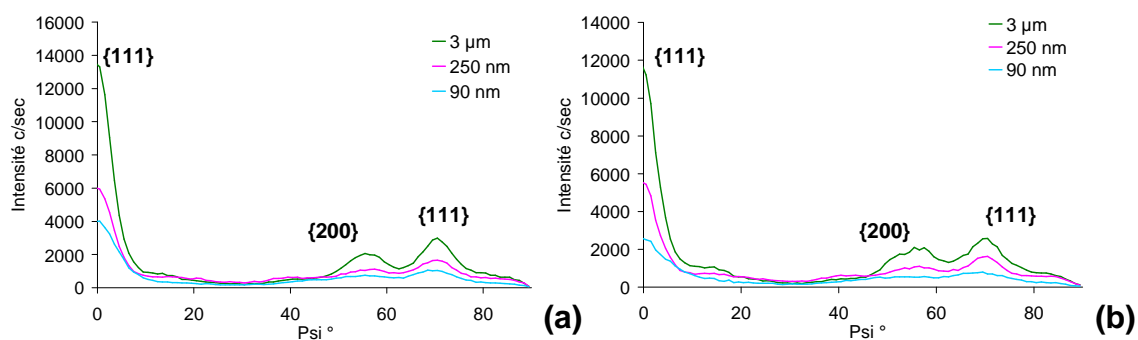


Figure 4. 6 : Figure de diffraction de lignes de cuivre en  $\theta$  –  $2\theta$ . Les lignes de cuivre ont été recuites à 400 °C pendant 6 heures. La hauteur des lignes est 250 nm. Les largeurs de lignes sont 3  $\mu\text{m}$  (a), 250 nm (b) et 90 nm (c). Les mesures ont été réalisées après l'étape de polissage mécano chimique.



**Figure 4. 7 : Pic de diffraction des plans {111} pour un angle  $\psi$  de 70 ° en fonction de l'azimut  $\varphi$  pour des réseaux de lignes de cuivre recuites à 150 °C (a) et à 400 °C (b) avec une surépaisseur de cuivre.**



**Figure 4. 8 : Pic de diffraction des plans {111} pour un angle  $\varphi$  de 0 ° en fonction du tilt  $\psi$  pour des réseaux de lignes de cuivre recuites à 150 °C (a) et à 400 °C (b).**

L'importance relative des différentes orientations varie avec leur largeur des lignes et le traitement thermique (Table 4. 1). Pour une largeur de ligne constante, la proportion de grains avec des plans {100} parallèles au substrat de silicium est plus importante quand la croissance de grains a lieu à plus haute température. De plus, pour une température de recuit donnée, la proportion de plans {111} par rapport aux plans {100} est plus importante pour les lignes de 250 nm de large. Pour les lignes de 3  $\mu\text{m}$  de large et de 90 nm de large, cette proportion est équivalente.

Il est difficile de comparer ces résultats en terme d'extension de grains de la surépaisseur entre les deux traitements thermiques. La texture {100} est plus présente dans les films minces recuits à 400 °C que dans ceux recuits à 150 °C. Ainsi, une plus forte présence de grains orientés {100} dans les lignes quand une surépaisseur de cuivre est présente peut être le signe d'une invasion plus marquée par des grains {100} ou simplement le signe que parmi les grains envahissant, il y a une population plus importante de grains {100}.

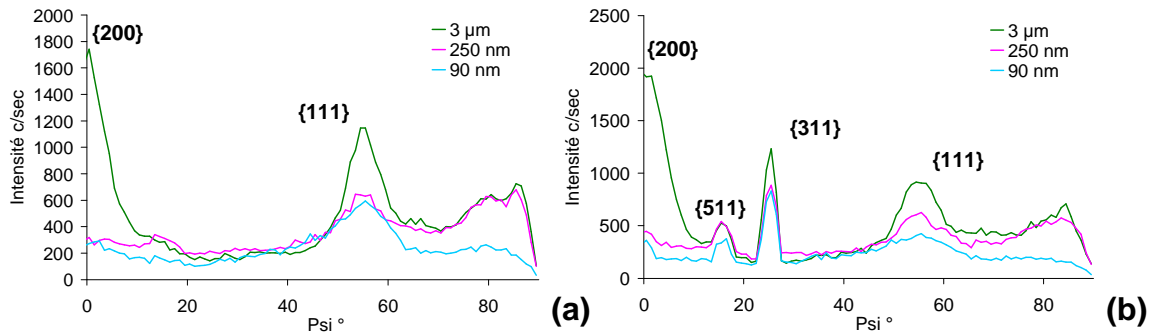


Figure 4. 9 : Pic de diffraction des plans  $\{200\}$  pour un angle  $\varphi$  de  $0^\circ$  en fonction de du tilt  $\psi$  pour des réseaux de lignes de cuivre recuites à  $150^\circ\text{C}$  (a) et à  $400^\circ\text{C}$  (b).

Largeur de ligne	90 nm	250 nm	$3\ \mu\text{m}$
$150^\circ\text{C}$ 6 heures	7	10	7
$400^\circ\text{C}$ 6 heures	4	7	5

Table 4. 1 : Rapport des hauteurs des pics de diffraction des plans  $\{111\}$  sur celui des pics  $\{100\}$  pour les différentes largeurs de lignes et pour les différentes conditions de traitement.

Par contre, l'effet de la largeur de ligne est clairement marqué. L'effet des grains de la surépaisseur est moins important pour les lignes de 250 nm de large. On retrouve un rapport des intensités des pics de diffraction plus grand pour ces largeurs pour les deux recuits. On retrouve cette différence avant le polissage mécano – chimique (Table 4. 2). Dans ces conditions, la surépaisseur qui est une masse plus importante de cuivre que les lignes étroites est notamment caractérisée. Ce résultat permet d'autant moins de quantifier l'influence des grains de la surépaisseur dans les tranchées. Si avant même le CMP, la présence de plans orientés  $\{111\}$  est moins marquée, il est difficile de comparer l'influence des grains provenant de la surépaisseur dans les tranchées par la seule présence de plans  $\{100\}$  après le polissage mécano - chimique. Cette méthode ne permet donc que d'identifier la présence de grains provenant d'une autre origine dans les lignes de cuivre. La quantification de leur influence nécessite des analyses complémentaires.



Largeur de ligne	90 nm	250 nm	3 $\mu\text{m}$
150 °C 6 heures	7	13	9
400 °C 6 heures	5	9	8

Table 4. 2 : Rapport des hauteurs des pics de diffraction des plans {111} sur celui des pics {100} pour les différentes largeurs de lignes et pour les différentes conditions de traitement. Les mesures sont pratiquées avant le CMP.

### IV.2.3 Effet de la surépaisseur sur la taille de grain

Les mesures de résistivité dans des lignes de cuivre après recuit sont reportées sur les Figure 4. 10 et Figure 4. 11. Il apparaît qu'après un recuit à 400 °C, la résistivité est la même avec ou sans surépaisseur de cuivre au moment du recuit (Figure 4. 10). Par contre, les résistivités sont différentes quand une surépaisseur de cuivre est présente pour des recuits à 150 °C (Figure 4. 11). Pour toutes les largeurs de lignes, la résistivité est plus élevée lorsque l'on recuit sans surépaisseur.

Ces résultats peuvent être interprétés en termes de microstructure. Pour que la résistivité soit plus élevée à motif constant entre deux lignes, la taille de grain dans la ligne la plus résistive est la plus petite. Dans ce cas, comme la résistivité est la même après les recuits à 400 °C dans les deux configurations, la taille de grain moyenne est la même après recuit dans les motifs de même taille. La présence d'une surépaisseur au moment de la croissance de grains n'a pas d'influence sur la taille de grain finale dans cette configuration. Par contre, après le recuit à 150 °C, ce n'est plus le cas. La résistivité des lignes recuites sans surépaisseur étant supérieure à celle des lignes recuites avec, on peut en déduire que la taille de grain est plus grande quand on recuit avec ce surplus de cuivre.

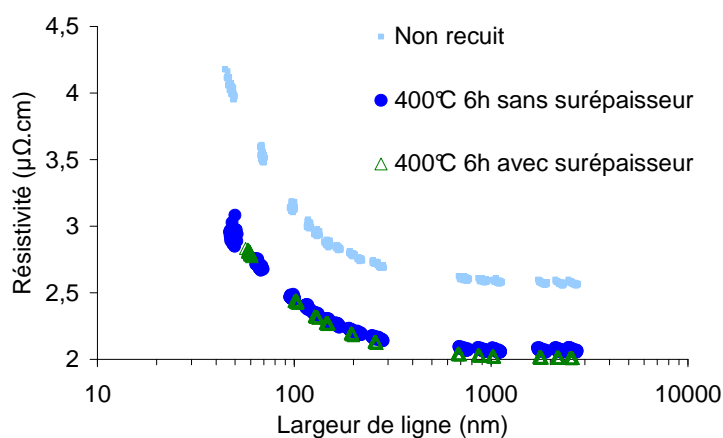


Figure 4. 10 : Mesures de résistivité à 30 °C dans des lignes de cuivre après un recuit à 400 °C pendant 6 heures. Le recuit a eu lieu avec ou sans la surépaisseur de cuivre. La hauteur de ligne est de 250 nm.

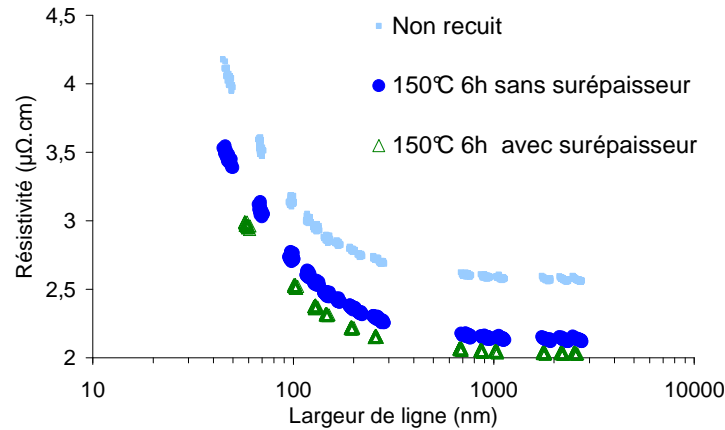


Figure 4. 11 : Mesures de résistivité à 30 °C dans des lignes de cuivre après un recuit à 150 °C pendant 6 heures. Le recuit a eu lieu avec ou sans la surépaisseur de cuivre. La hauteur de ligne est de 250 nm.

L'influence de la surépaisseur sur la taille de grain dépend donc de la température : pour une température de recuit à 400 °C, il n'y a pas d'influence de la surépaisseur sur la taille de grain. Par contre, la présence d'une surépaisseur accroît la taille de grain obtenue après un recuit à 150 °C.

#### IV.2.4 *Effet de la surépaisseur sur la morphologie des grains*

En utilisant les informations acquises, on va chercher à identifier le mécanisme de croissance des grains dans les lignes parmi ceux décrits par la Figure 1.22. Pour supprimer tout doute concernant l'état final après la croissance de grain, des recuits de croissance de grains ont été pratiqués sur des lignes alors que la surépaisseur de cuivre était encore présente. Ces structures, composées d'une ligne étroite encadrée par deux lignes de 600 nm de large (Figure 4. 12), sont ensuite observées en microscopie ionique en coupe pour mettre en évidence l'interaction entre les grains de la ligne et ceux de la surépaisseur en fonction de la température de recuit et de la largeur de ligne. Ces images sont reportées sur la Figure 4. 13.

Il apparaît que les grains dans les lignes de 600 nm de large sont dans la continuité des grains situés dans le surplus de cuivre au dessus d'eux. Cette observation est valable pour les deux températures de recuit. Pour les lignes plus étroites recuites à 400 °C, on peut faire la même remarque, il y a une continuité des grains de la surépaisseur dans les lignes. De plus, ces grains s'étendent sur toute la profondeur de la tranchée Damascène. Par contre, après un recuit à 150 °C, cette observation n'est plus valable. Pour une ligne de 250 nm de large, l'invasion de la tranchée par un grain de la surépaisseur est totale, ce qui n'est plus vrai pour la ligne de 150 nm de large et celle de 70 nm de large : pour la ligne de 150 nm de large, une légère extension d'un

grain de la surépaisseur est visible ; pour la ligne de 70 nm, il y a une distinction nette entre le grain de la surépaisseur et celui de la tranchée.

Dans ces conditions, on peut dire que l'on a une extension des grains de la surépaisseur sur toute la profondeur des tranchées après un recuit à 400 °C pour les lignes de largeur supérieures à 70 nm. Après un recuit à 150 °C, l'extension des grains de la surépaisseur dans les tranchées est fonction de leur largeur. Pour une tranchée large, les grains de la tranchée sont des extensions de ceux de la surépaisseur. Plus la largeur de la tranchée diminue, moins les grains de la surépaisseur sont étendus. En dessous d'une certaine largeur, on ne voit plus d'interaction entre la microstructure de la surépaisseur et la microstructure des tranchées.

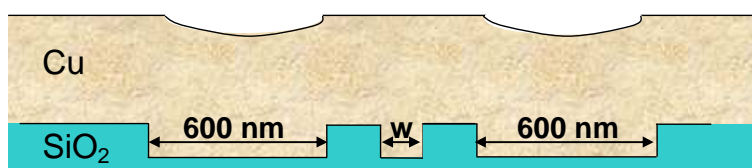


Figure 4. 12 : Représentation schématique de la structure des lignes utilisée pour mettre en évidence l'invasion des grains de la surépaisseur dans les tranchées. Elle est composée d'une ligne étroite encadrée par deux lignes de 600 nm de large.

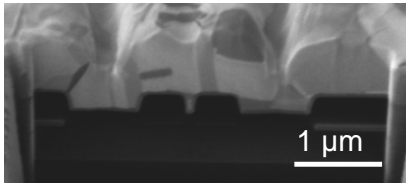
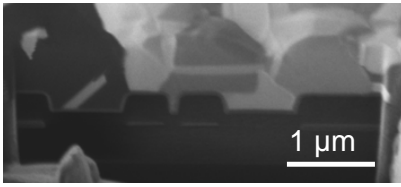
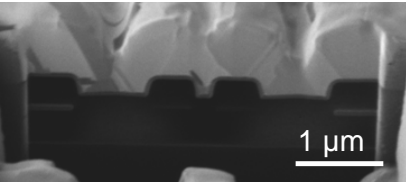
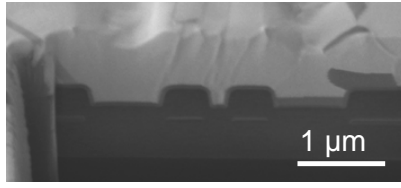
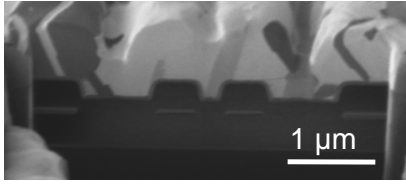
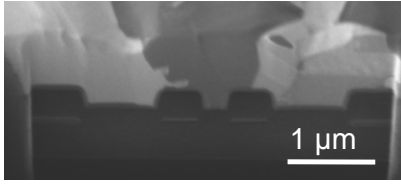
W	150°C 6 h	400°C 6 h
70 nm		
150 nm		
250 nm		

Figure 4. 13 : Observation par microscopie ionique en coupe d'architecture Damascène après différentes conditions de recuit. La structure est composée d'une ligne étroite entourée de deux lignes de 600 nm de large. Les lignes présentent une surépaisseur de cuivre.

### IV.2.5 Discussion

A partir de ces dernières observations et des mesures de résistivité électriques, il est possible de conclure sur l'état d'envahissement de tranchées Damascènes par des grains de la surépaisseur en fonction de la température de recuit. Après un recuit à 400 °C, la présence d'une surépaisseur n'induit pas de modification de la taille de grain moyenne bien qu'il y ait une invasion totale (Figure 4. 14). Cette invasion modifie l'orientation cristalline à l'intérieur des grains en faisant apparaître des grains avec une direction  $\langle 100 \rangle$  normale au substrat de silicium. Par contre, l'extension des grains de la surépaisseur dans les tranchées dépend de la largeur du motif pendant un recuit à 150 °C. De plus, à cette température, la présence d'extensions de grains de la surépaisseur dans les tranchées a tendance à accroître la taille de grain moyenne (Figure 4. 15).

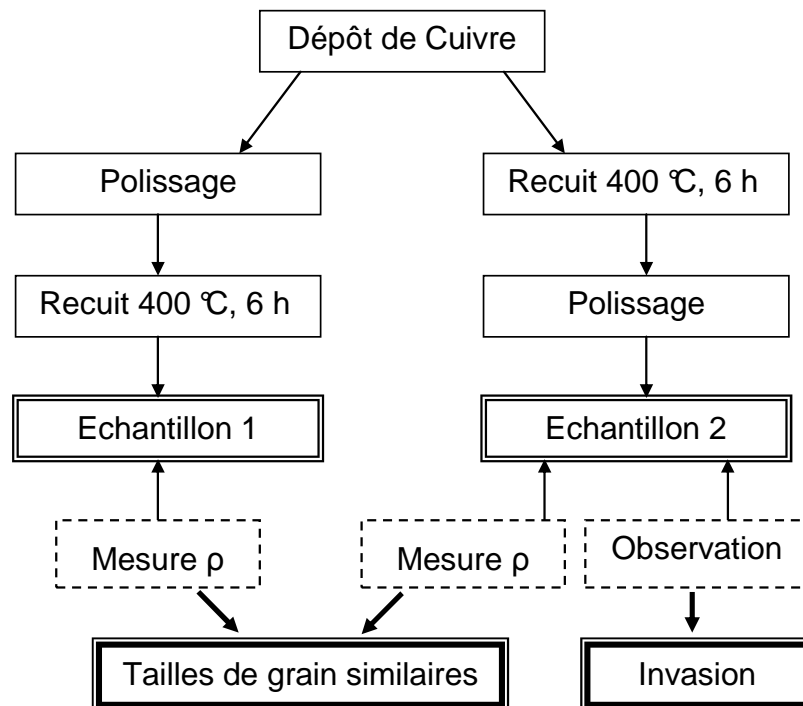


Figure 4. 14 : Résumé des résultats d'invasion de tranchée Damascène par un grain de la surépaisseur pour un recuit à 400 °C pendant 6 heures.

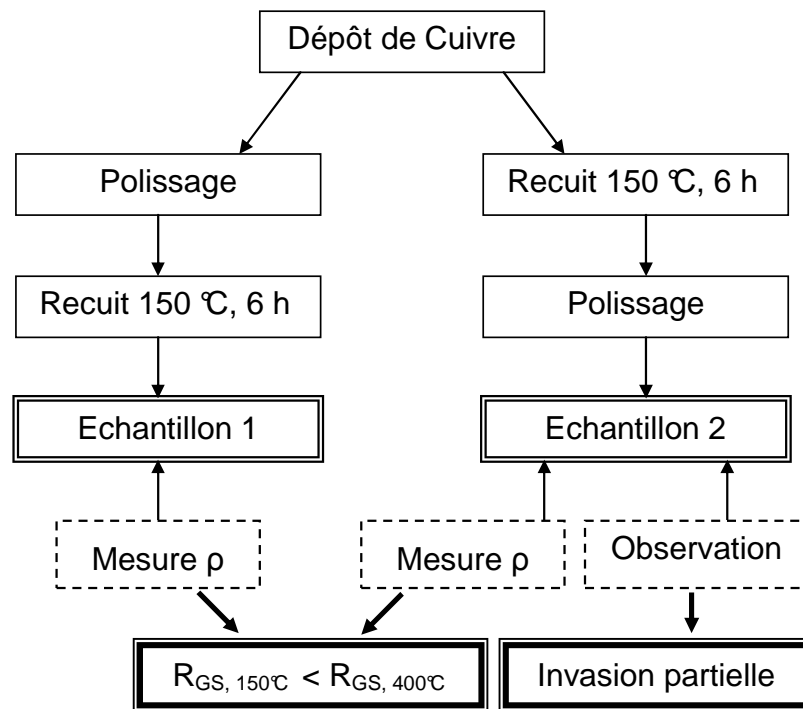


Figure 4. 15 : Résumé des résultats d'invasion de tranchées Damascène par les grains de surépaisseur pour un recuit à 150 °C pendant 6 heures.

Comme dans le cas des lignes recuites sans surépaisseur, il y a un effet de la température sur la taille de grain après les recuits pour un même motif (Figure 4. 2). Cette différence de taille moyenne finale peut être causée par la combinaison de deux effets : la profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur s'étendent dans les tranchées et la taille des grains en croissance directement dans la ligne.

La profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur s'étendent dans les tranchées semble évoluer avec la température de recuit. De plus, on peut considérer que dans la partie de la ligne où il n'y a plus d'invasion les grains croissent comme dans une ligne étroite sans surépaisseur, et on retrouve des différences de tailles de grains en fonction de la température de recuit (Chapitre 3).

#### ***IV.2.6 Evaluation expérimentale de la profondeur d'invasion***

En se basant sur les résultats électriques, on va chercher à déterminer la profondeur moyenne à laquelle les grains de la surépaisseur envahissent une tranchée pendant un recuit à basse température.

#### IV.2.6.a Principe de l'analyse

Cette analyse se base sur la Figure 4. 3-a. On s'aperçoit qu'il y a deux populations de grains dans la profondeur de la ligne. Une population de grains dans la partie profonde de la ligne qui est issue de la croissance de grains dans la ligne et une population de grain dans la partie haute de la ligne qui est issue de la surépaisseur et qui a envahi la tranchée. Ces deux populations de grains ont des tailles différentes et des orientations différentes. Ces populations de grains sont représentées sur la Figure 4. 16.

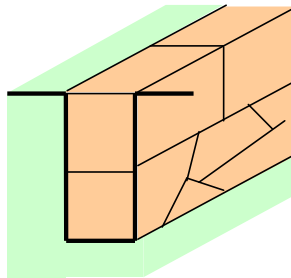


Figure 4. 16 : Représentation schématique d'une ligne de cuivre et des deux populations de grains qui la composent. Les grains de la partie supérieure de la ligne proviennent de la surépaisseur de cuivre. Les grains en fond de ligne sont issus de la croissance de ligne directement dans la ligne.

On considère de plus que les grains de la surépaisseur envahissent toujours la ligne jusqu'à la même profondeur en moyenne, quelle que soit la profondeur de la tranchée (Figure 4. 17).

On va quantifier la profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur arrêtent leur invasion dans les tranchées en fonction des conditions de traitement. Pour cela, on détermine la profondeur de tranchée pour laquelle on n'a plus qu'une seule population de grain, celle provenant de la surépaisseur. Il est possible de mettre en équation les principes précédemment exposés (Figure 4. 17-c).

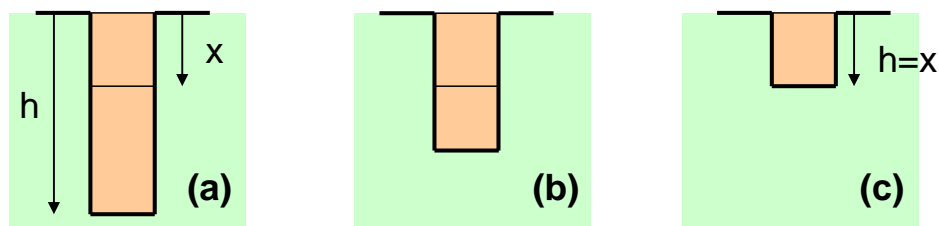


Figure 4. 17 : Représentation de lignes de cuivre de différentes hauteurs  $h$  qui présentent toutes une invasion des grains de cuivre à la même profondeur  $x$ .

### IV.2.6.b Mise en équation du problème

D'après (1.23), si l'on exclut la contribution des flancs de ligne à la résistivité, il ne restera plus que les contributions du matériau massif et des joints de grains. Si  $\rho_G$  est la contribution des joints de grains, on a :

$$\rho_0 + \rho_G = \rho_0(1.409\alpha + 1) \quad (4.1)$$

soit :

$$\rho_0 + \rho_G = \rho_0 \left( 1.409 \frac{\lambda}{R_{GS}} \frac{R}{1-R} + 1 \right) \quad (4.2)$$

La suppression de la contribution des flancs de ligne peut se faire avec la différence des résistivités de deux lignes,  $a$  et  $b$ , de taille égale. De cette façon, on peut même obtenir directement la différence entre leurs contributions des joints de grain :

$$\Delta\rho_{w,h} = \rho_a - \rho_b = \rho_{G_a} - \rho_{G_b} \quad (4.3)$$

$$\Delta\rho_{w,h} = \rho_{0,a} \left( 1.409 \frac{\lambda}{R_{GB,a}} \frac{R_a}{1-R_a} + 1 \right) - \rho_{0,b} \left( 1.409 \frac{\lambda}{R_{GB,b}} \frac{R_b}{1-R_b} + 1 \right) \quad (4.4)$$

Les paramètres  $R$  et  $\rho_0$  ne dépendent pas des conditions de recuit. On peut donc simplifier l'expression précédente par :

$$\Delta\rho_{h,w} = 1.409\rho_0\lambda \frac{R}{1-R} \left( \frac{1}{R_{GB,a}} - \frac{1}{R_{GB,b}} \right) \quad (4.5)$$

On peut définir la constante  $A = 1.409\rho_0\lambda \frac{R}{1-R}$  qui ne dépend ni des conditions de recuit, ni de la température, ce qui donne donc :

$$\Delta\rho = A \left( \frac{1}{R_{GB,a}} - \frac{1}{R_{GB,b}} \right) \quad (4.6)$$

Dans ces conditions, on peut étudier un échantillon  $a$  présentant une certaine invasion  $X$  pour une tranchée de profondeur  $h$ , avec la taille de grain en présence d'invasion totale  $R_{GB,inv}$  et une taille de grain sans invasion  $R_{GB,tranch}$ . La taille de grain  $R_{GB,a}$  s'écrit pour une invasion partielle :

$$R_{GB,a} = \frac{X}{h} R_{GB,inv} + \left(1 - \frac{X}{h}\right) R_{GB,tranch} \quad (4.7)$$

Comme il vient d'être vu, la taille de grain après un recuit à 400 °C pendant 6 heures ne dépend pas de la présence d'une surépaisseur de cuivre. La taille de grain dans la ligne ne dépend donc pas de la profondeur de la tranchée, la taille de grain étant la même avec et sans invasion. Donc, pour toutes les largeurs de lignes,  $R_{GB,b}$  vaut  $R_{GB,400}$  la taille de grain après un recuit à 400 °C pendant 6 heures. On prend donc comme référence, échantillon  $b$ , des tranchées recuites dans ces conditions. De plus, la taille de grain en présence d'invasion totale peut être prise égale à cette valeur  $R_{GB,400}$  puisqu'elle n'évolue plus. On a donc :

$$\Delta\rho = A \left( \frac{I}{\frac{X}{h} R_{GB,400} + \left(1 - \frac{X}{h}\right) R_{GB,tranch}} - \frac{I}{R_{GB,400}} \right) \quad (4.8)$$

$$\Delta\rho = A \left( \frac{h}{XR_{GB,400} + (h - X)R_{GB,tranch}} - \frac{I}{R_{GB,400}} \right) \quad (4.9)$$

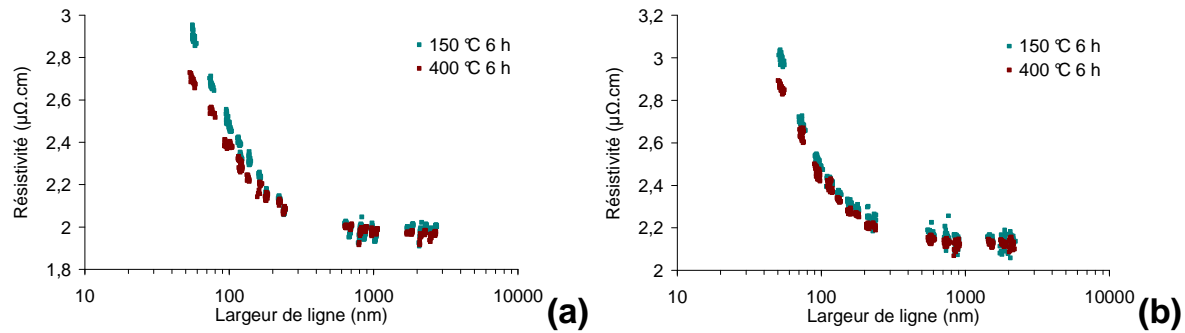
Dans ces conditions,  $\Delta\rho$  est une fonction croissante de la profondeur de tranchées qui s'annule pour une hauteur de ligne inférieure ou égale à la profondeur d'invasion ( $b \leq X$ ) et qui tend vers une asymptote pour  $h \rightarrow \infty$  de valeur :

$$\Delta\rho_{h \rightarrow \infty} = A \left( \frac{I}{R_{GB,tranch}} - \frac{I}{R_{GB,400}} \right) \quad (4.10)$$

#### IV.2.6.c Evaluation expérimentale de la profondeur d'invasion au cours d'un recuit à 150 °C

Des mesures de résistivité dans des lignes de différentes profondeurs ont été pratiquées. Ces mesures ont été réalisées sur des lignes dont la hauteur varie entre 180 nm et 500 nm. Les résistivités après des recuits à 150 °C pendant 6 heures et à 400 °C pendant 6 heures sont comparées. Au cours de ces recuits, la surépaisseur de cuivre est présente. On mettra en évidence son action sur la taille des grains dans les lignes en fonction de la profondeur des tranchées Damascènes. Les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 4. 18.





**Figure 4. 18 : Comparaison de la résistivité en fonction de la largeur de ligne obtenue après un recuit à 400 °C pendant 6 heures et à 150 °C pendant 6 heures pour des lignes de cuivre de 350 nm de haut (a) et de 180 nm de haut (b) recuites avec une surépaisseur. Les mesures de résistivité ont été réalisées à 30 °C.**

Pour les lignes de plus de 500 nm de large, quelle que soit la profondeur des tranchées, la résistivité est la même pour les deux températures de recuits (Figure 4. 18). Pour les largeurs de lignes inférieures à 500 nm, les résistivités mesurées après les deux recuits diffèrent. La résistivité après un recuit à 400 °C est inférieure à celle obtenue après un recuit à 150 °C pour une même largeur de ligne. Pour un même motif, la taille de grain après un recuit à 400 °C dans les lignes étroites est supérieure à celle après un recuit à 150 °C. Cette différenciation entre les résistivités mesurées après les recuits est plus importante quand les tranchées sont plus profondes (Figure 4. 18) : pour des lignes de 75 nm de large, l'écart de résistivité entre les lignes recuites à 400 °C et celles recuites à 150 °C vaut  $0.033 \mu\Omega.\text{cm}$  pour des lignes de 180 nm de haut alors qu'elle vaut  $0.134 \mu\Omega.\text{cm}$  pour les lignes de 350 nm de haut.

La présence d'une surépaisseur de cuivre pendant les recuits à 150 °C a tendance à accroître la taille de grain (Figure 4. 15). Cette augmentation de l'écart de résistivité va dans le sens du modèle décrit précédemment : plus une ligne est profonde, moins l'effet de la surépaisseur se fait ressentir et la taille de grain moyenne devient plus petite dans les lignes recuites à 150 °C par rapport à celle dans les lignes recuites à 400 °C où la taille de grain est indépendante des effets liés à la présence d'une surépaisseur (Figure 4. 14).

Dans ce cas, on reporte les valeurs des différences des résistivités pour différentes hauteurs de lignes entre les deux températures de recuit. En se basant sur les tailles de grains provenant de la surépaisseur, dans la tranchée, on va chercher la profondeur de tranchée pour laquelle l'écart des résistivités est nul, ce sera la profondeur d'invasion. Un exemple de courbe est donné sur la Figure 4. 19 pour une tranchée de 60 nm de large. On s'assure que l'écart modélisé tend bien vers la différence de résistivité mesurée entre des lignes étroites recuites sans surépaisseur. Dans ces conditions, pour une largeur de ligne de 60 nm recuite à 150 °C, la taille de

grain évaluée en fond de ligne est 64 nm, la taille des grains provenant de la surépaisseur est 210 nm qui envahissent les tranchées sur une profondeur de 88 nm.

Le report de ces différentes profondeurs d'invasion pour des lignes recuites à 150 °C pendant 6 heures avec une surépaisseur de cuivre est donné sur la Figure 4. 20. La profondeur d'invasion décroît pour les lignes les plus étroites. On évalue ainsi que les grains de la surépaisseur s'étendent sur une profondeur de 145 nm pour des lignes de 160 nm de large et sur une profondeur de 85 nm pour une largeur de ligne de 55 nm.

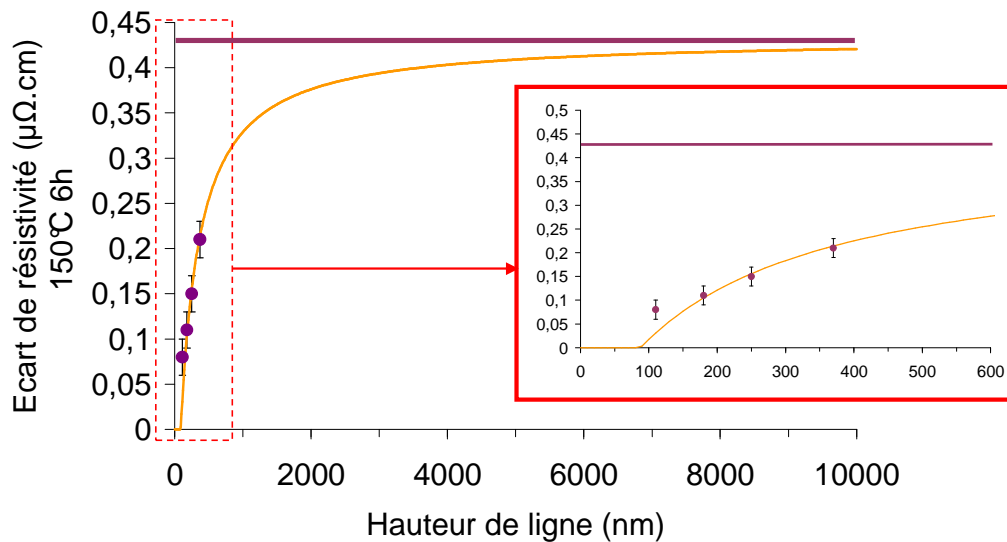


Figure 4. 19 : Ecarts de résistivité mesurés après un recuit à 400 °C pendant 6 heures et après un recuit à 150 °C pendant 6 heures pour une largeur de ligne de 60 nm en fonction de la profondeur de tranchée. La température de mesure est 30 °C. Un agrandissement est montré pour les lignes de largeur inférieure à 600 nm.

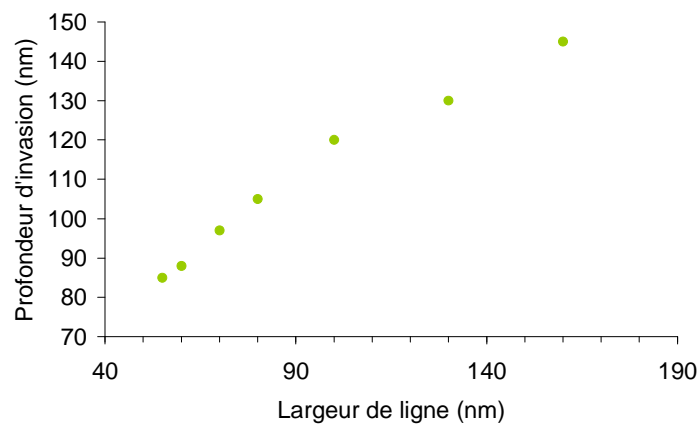


Figure 4. 20 : Evaluation de la profondeur d'invasion de grains de la surépaisseur de cuivre dans des tranchées Damascène pour un recuit à 150 °C par des mesures électriques.

Cette réduction de la profondeur d'invasion des grains de la surépaisseur dans les tranchées Damascène peut être la conséquence d'ancrage des flancs de ligne sur les grains en croissance.

On peut imaginer un effet d'orientation cristalline : l'orientation favorisée dans les lignes de cuivre seule est différente de celle des grains de la surépaisseur qui s'étendent dans les tranchées. Dans ces conditions, on observera un ancrage particulier sur les flancs de lignes qui limite l'invasion des grains dans la tranchée. Dans la prochaine partie, nous allons étudier l'impact d'un tel mécanisme d'ancrage sur une croissance de grain.

## **IV.3 Modélisation de l'interaction entre les grains dans une ligne et dans un film en contact au moment de leur croissance**

Les caractérisations précédentes nous ont permis d'établir les conditions permettant d'avoir une invasion dans une ligne étroite. De plus, nous avons vu comment évaluer la profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur s'arrêtent d'envahir les tranchées, et que cette profondeur évolue en fonction de la largeur des lignes. Dans cette partie, nous allons chercher à quantifier cet état d'invasion dans les lignes étroites par des lois de croissance de grain.

### ***IV.3.1 Principe de la modélisation***

Suite aux différentes observations réalisées, il est possible de proposer un modèle simplifié de croissance de grains dans des tranchées qui prend en compte l'impact de la présence de grains dans la surépaisseur. Ce modèle est basé sur la compétition cinétique entre la croissance des grains dans la surépaisseur et dans la ligne.

Dans cette analyse, on considère que les grains de la surépaisseur se comportent comme ceux d'un film mince. Une distinction est alors faite entre les grains des lignes et les grains de la surépaisseur. L'environnement de ces deux types de grains est très différent. On a notamment plus d'impuretés dans un cas que dans l'autre et que les tailles de grain finales sont différentes dans les deux cas comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3.

La description schématique du modèle est donnée sur la Figure 4. 21. Dans la surépaisseur, un grain de taille  $R_{CB}$  croît jusqu'à une saturation  $R_{CB,\infty}$  avec une mobilité de ses joints  $M$  et il a une énergie de surface  $\Gamma_B$ . Dans la ligne de profondeur  $L$  et de largeur  $w$ , un grain

de taille  $r_{GB}$  croît jusqu'à une saturation  $r_{GB, \infty}$  avec une mobilité de ses joints  $m$  et il a une énergie de surface  $\gamma_b$ . D'où cette distinction entre les paramètres  $r_{GB}$ ,  $r_{GB, \infty}$ ,  $m$  et  $\gamma_b$  de la tranchée et les paramètres  $R_{GB}$ ,  $R_{GB, \infty}$ ,  $M$  et  $\Gamma_b$  de la surépaisseur. De plus, on peut s'attendre à ce que les grains du film soient orientés de façon à minimiser la tension de surface avec le substrat, au niveau de l'interface inférieure. Cette orientation ne sera pas forcément la plus favorable aux flancs de la tranchée lors de l'invasion, d'où l'introduction du paramètre  $\Delta\gamma$  qui est représentatif de la différence de force motrice rencontrée. L'incursion des grains de la surépaisseur dans la tranchée est notée  $X$ .

Deux hypothèses sont faites sur la croissance de grains

**Hypothèse 1 :** On suppose les tailles de grains initiales négligeables devant les autres dimensions géométriques du système.

**Hypothèse 2 :** On choisit un modèle cinétique simplifié asymptotique et non exponentiel

Ce modèle donne les équations de croissance suivantes :

$$\begin{aligned}
 & \text{- Pour un grain de la surépaisseur} \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{GB} < R_{GB, \infty} \rightarrow \frac{dR_{GB}}{dt} = \alpha_{GB} M \left( \frac{\Gamma_b}{R_{GB}} \right) \\ R_{GB} = R_{GB, \infty} \rightarrow \frac{dR_{GB}}{dt} = 0 \end{array} \right. \\
 & \text{- Pour un grain de la ligne} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{GB} < r_{GB, \infty} \rightarrow \frac{dr_{GB}}{dt} = \alpha_{GB} m \left( \frac{\gamma_b}{r_{GB}} \right) \\ r_{GB} = r_{GB, \infty} \rightarrow \frac{dr_{GB}}{dt} = 0 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

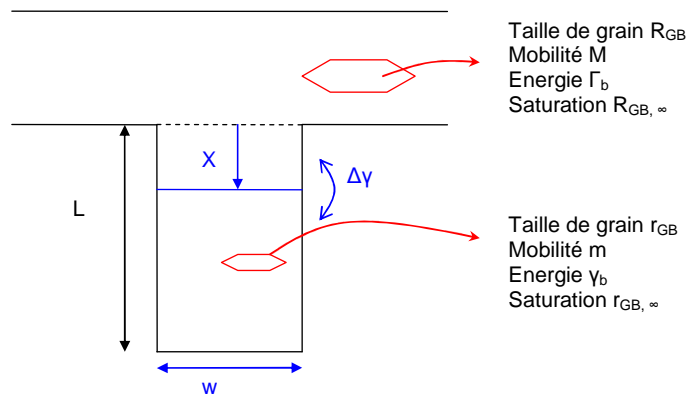


Figure 4. 21 : Modèle de ligne avec surépaisseur vue en coupe avec des mobilités et des énergies d'activations différentes dans les deux régions que sont la ligne et la surépaisseur. Un grain de la ligne envahit la ligne sur une profondeur  $X$  et est freiné par une énergie  $\Delta\gamma$ .

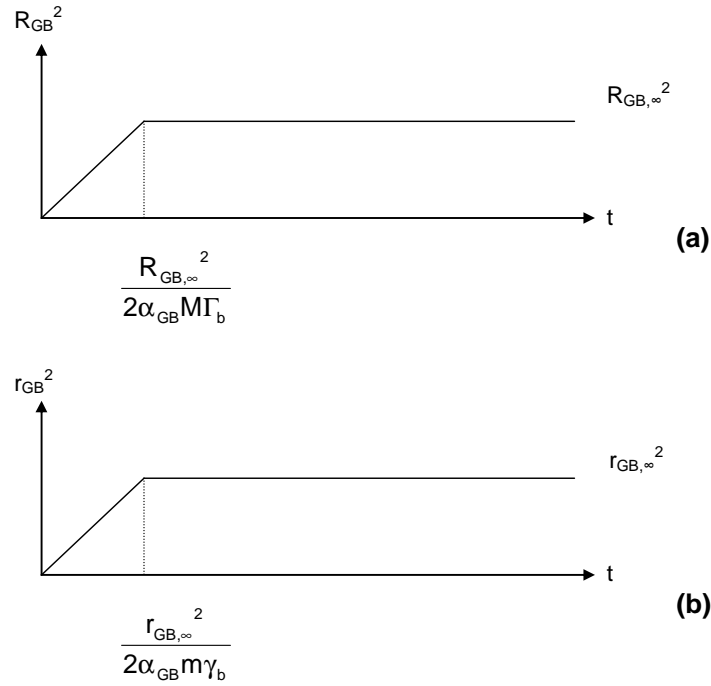


Figure 4. 22 : Evolution de la taille de grain selon le modèle simplifié pour un grain de la surépaisseur (a) et pour un grain de la ligne (b). La taille de grain au carré suit deux asymptotes au cours de la croissance.

La croissance de grains dans la surépaisseur et dans la ligne suit des évolutions données dans la Figure 4. 22. La taille de grain au carré, pour un grain de la surépaisseur (a) et pour un grain de la ligne (b), suit deux asymptotes. Dans un premier temps, il y a une croissance puis atteinte d'une taille de grain finale avec stabilisation de cette dernière.

On considère qu'un grain de la surépaisseur ne peut croître dans la ligne dans le cas où il recouvre totalement la ligne. La croissance d'un grain de la surépaisseur dans la ligne, ou invasion, est motivée par la réduction de l'énergie de surface dans la ligne. De plus, pour qu'il y ait une telle croissance, il est nécessaire que la force motrice entraînant la croissance de grains soit supérieure aux forces d'ancrage sur les flancs de ligne. En effet, la texture favorisée est liée en partie à l'orientation des grains par rapport à la surface de contact sur le substrat. L'orientation favorisée varie entre la surépaisseur et les flancs de ligne. Il y a donc cet obstacle à la croissance dans les lignes très étroites. La vitesse d'envahissement d'un grain s'exprime donc :

$$\frac{dX}{dt} = \alpha_{GB} m \left( \frac{\gamma_b}{r_{GB}} - \frac{2\Delta A}{w} \right) \text{ si } R_{GB} > W \quad (4.11)$$

Il existe alors une condition sur la taille de grain dans la ligne au moment où l'invasion s'amorce et à tout instant pour pouvoir maintenir cette invasion :

$$r_{GB} < \frac{w\gamma_b}{2\Delta\gamma} \quad (4.12)$$

Si, une fois l'invasion amorcée, la taille de grain moyenne dans la tranchée devient supérieure à ce critère, alors, le joint de grains de la surépaisseur arrêtera son incursion avant d'atteindre le fond de la tranchée.

### ***IV.3.2 Calcul de la profondeur de l'invasion***

#### ***Temps nécessaire pour créer une interface pouvant envahir la tranchée :***

On considère qu'un grain ne peut commencer à envahir la tranchée que s'il est de taille supérieure à la largeur de la tranchée. Soit le temps  $t_l$  nécessaire pour que  $R_{GB}$  atteigne la valeur  $w$ .

- si  $w > R_{GB,\infty} \rightarrow t_l = \infty$
- si  $w < R_{GB,\infty} \rightarrow t_l = \frac{w^2}{2\alpha_{GB}M\Gamma_b}$

#### ***Force motrice pour l'invasion à $t = t_l$ : invasion potentielle***

A  $t_l$ , les grains dans la tranchée ont une taille  $r^2 = 2\alpha_{GB}m\gamma_b t_l$ , cela seulement si  $t_l < \frac{r_{GB,\infty}^2}{2\alpha_{GB}m\gamma_b}$ . Dans le cas contraire, ils sont saturés à  $r_{GB,\infty}$ .

#### **Cas de grains dans la ligne ayant déjà atteint leur taille finale à $t_l$**

Quand la taille des grains dans la ligne est saturée au moment du début de l'invasion, il n'y a que deux cas possibles. Si la taille critique des grains remplit le critère énergétique d'invasion dans les tranchées (4.13), alors l'invasion ne s'arrêtera que lorsque les tranchées seront totalement envahies par des grains de la surépaisseur. Le cas contraire existe où la taille critique ne remplit pas le critère énergétique, alors il n'y a pas d'invasion possible.

- si  $r_{GB,\infty} < \frac{w\gamma_b}{2\Delta\gamma} \rightarrow$  invasion totale
- si  $r_{GB,\infty} > \frac{w\gamma_b}{2\Delta\gamma} \rightarrow$  pas d'invasion possible

Ce critère de saturation de la taille des grains dans les tranchées correspond à une largeur de ligne minimale :

$$t_l > \frac{r_{GB,\infty}^2}{2\alpha_{GB}m\gamma_b} \quad (4.13)$$

$$\frac{w^2}{2\alpha_{GB}M\Gamma_b} > \frac{r_{GB,\infty}^2}{2\alpha_{GB}m\gamma_b} \quad (4.14)$$

$$w > r_{GB,\infty} \sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}} \quad (4.15)$$

Si la largeur de ligne est supérieure à cette limite les grains ont terminé leur croissance dans la ligne.

#### Cas de grains dans la ligne toujours en croissance à $t_l$

D'après la relation précédente, pour que l'interface envahissant soit formé avant que la taille de grain dans la tranchée ne soit saturée, il y a une relation que doit vérifier la largeur de ligne :

$$w < r_{GB,\infty} \sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma}} \quad (4.16)$$

La taille de grain à cet instant  $t_l$  suit alors la relation :

$$r_{GB,l} = \sqrt{2\alpha_{GB}m\gamma_b t_l} = w \sqrt{\frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b}} \quad (4.17)$$

Si on combine le critère énergétique autorisant une invasion donné en (4.13) avec la relation précédente, on obtient :

$$w \sqrt{\frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b}} < w \left( \frac{\gamma_b}{2\Delta\Delta} \right) \quad (4.18)$$

Dans ce cas, deux solutions sont possibles : si le critère énergétique n'est pas vérifié à  $t_l$ , il n'y a pas d'invasion dans la tranchée ; par contre, si le critère est vérifié à  $t_l$ , l'invasion est amorcée

et elle se poursuivra tant que le critère est vérifié ou si l'invasion atteint le fond de la tranchée. On obtient ainsi :

- si  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma} \sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}} > 2 \rightarrow$  invasion partielle ou totale
- si  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma} \sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}} < 2 \rightarrow$  pas d'invasion

### Récapitulatif

Les résultats suivant définissent des domaines dans lesquels il y aura, soit pas d'invasion, soit une invasion totale ou encore une invasion partielle. On peut choisir deux paramètres pour décrire le comportement des grains de la surépaisseur  $\frac{w}{r_{GB,\infty}}$  et  $\sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}}$ , et ainsi que deux grandeurs *a priori* indépendantes de la température :  $\frac{R_{GB,\infty}}{r_{GB,\infty}}$  et  $2\frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$

### Cas où il y a une invasion totale possible

Le critère pour qu'il y ait une invasion totale, indépendamment de la profondeur de tranchée, est, selon un point de vue purement énergétique :  $\frac{R_{GB,\infty}}{r_{GB,\infty}} > 2\frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$ . Dans ce cas, le report des différents domaines vus précédemment donne la cartographie de la Figure 4. 23.

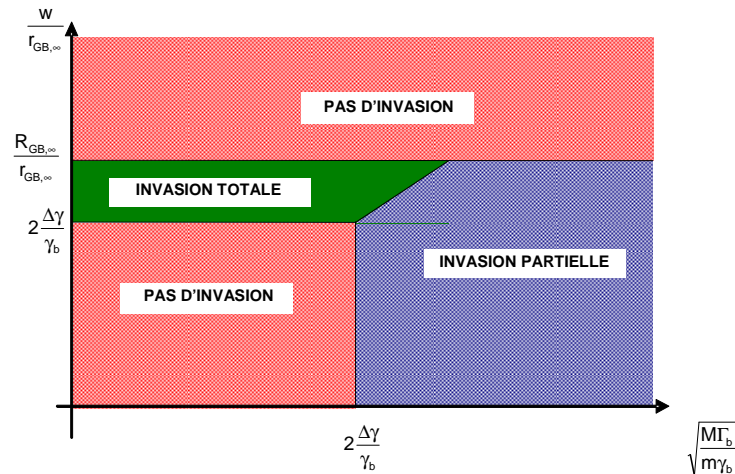


Figure 4. 23 : Séparation des différentes possibilités d'invasions d'un grain de la surépaisseur dans une tranchée en fonction de critères sur  $\frac{w}{r_{GB,\infty}}$  et  $\sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}}$  dans le cas où

$$\frac{R_{GB,\infty}}{r_{GB,\infty}} > 2\frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$$



### Cas où il n'y a pas d'invasion totale possible pour une tranchée infinie

Contrairement au cas précédent, si on se situe dans un cas où  $\frac{R_{GB,\infty}}{r_{GB,\infty}} < 2 \frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$  ; les seuls cas

où une invasion totale est possible sont des cas particuliers de l'invasion partiels qui seront étudiées dans le paragraphe suivant. La cartographie de la Figure 4. 24 donne les différents domaines dans cas.

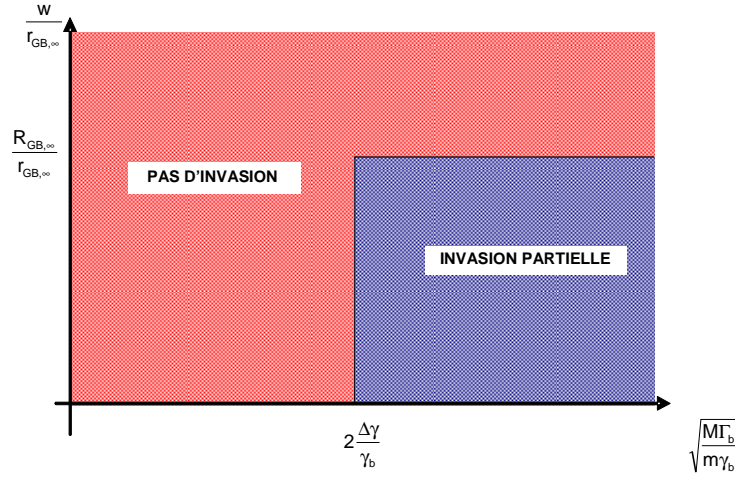


Figure 4. 24 : Séparation des différentes possibilités d'invasions d'un grain de la surépaisseur dans une tranchée en fonction de critères sur  $\frac{w}{r_{GB,\infty}}$  et  $\sqrt{\frac{M\Gamma_b}{m\gamma_b}}$  dans le cas

$$\text{où } \frac{R_{GB,\infty}}{r_{GB,\infty}} < 2 \frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$$

### Complément sur les cartographies

Les cartographies des Figure 4. 23 et Figure 4. 24 donnent les possibilités d'extension des grains de la surépaisseur dans les tranchées. Or dans cette étude, le cas des lignes très larges n'est pas traité quand  $w > R_{GB,\infty}$ . Dans ce cas, la largeur de la ligne est supérieure à la taille de grain finale, donc selon le modèle choisi, on considère qu'il ne peut pas y avoir d'invasion. Il semble que dans ce cas précis, la ligne et la surépaisseur forment un milieu continu dans lequel il n'y a pas d'invasion possible. La croissance de grains dans la ligne doit être considérée comme une croissance de grains dans un film mince.

### *Profondeur d'invasion pour une invasion partielle*

Dans le cas d'une invasion partielle telle qu'elle est décrite sur les Figure 4. 23 et Figure 4. 24, seul un critère énergétique dicte le comportement de l'invasion. Si on ajoute un critère cinétique, on pourrait avoir une invasion totale dans ces régions : si la profondeur de tranchée

permet aux grains de la surépaisseur d'atteindre le fond des lignes avant que la taille des grains de la ligne dépasse le critère énergétique (4. 13) alors une invasion totale est également possible.

Si on se concentre plutôt sur le front d'invasion que sur la taille des grains dans la tranchée, on note que pour signaler que l'on a bien invasion, il suffit de noter qu'il faut que le front soit mobile quand l'invasion est amorcée, soit :

$$\frac{dX}{dt} \neq 0 \text{ à } t_l = \frac{w^2}{2\alpha_{GB}M\Gamma_b}.$$

Dans ces conditions, si la taille de grain dans les lignes n'a pas atteint la valeur de saturation  $r_{GB, \infty}$  alors la taille de grain dans les lignes s'exprime, avec une taille de grain initiale négligeable :

$$r_{GB} = \sqrt{2\alpha_{GB}m\gamma_b t} \quad (4. 19)$$

Dans ces conditions, à partir de  $t_l$ , s'il y a envahissement, la vitesse du front d'envahissement s'exprime avec (4. 12) et (4. 19) selon :

$$\frac{dX}{dt} = \alpha_{GB}m \left( \frac{\gamma_b}{\sqrt{2\alpha_{GB}m\gamma_b t}} - \frac{2\Delta\gamma}{w} \right) \quad (4. 20)$$

L'intégration de (4. 20) à partir de  $t_l$  et jusqu'à un temps  $t$  nous donne la profondeur d'invasion à tout instant, soit :

$$X = \sqrt{2\alpha_{GB}m\gamma_b} (\sqrt{t} - \sqrt{t_l}) - \alpha_{GB}m \frac{2\Delta\gamma}{w} (t - t_l) \quad (4. 21)$$

Selon les conditions d'envahissement, le phénomène s'arrête pour une taille maximale donnée en (4. 13). Cette taille sera nommée  $r_{GB, \max}$ .

- Si  $r_{GB, \infty} < r_{GB, \max}$ , envahissement total
- Si  $r_{GB, \infty} > r_{GB, \max}$ , envahissement partiel arrêt de l'envahissement à un temps

$$t = t_{\max} = \frac{1}{8} \frac{w^2}{\alpha_{GB}m} \frac{\gamma_b}{(\Delta\gamma)^2}$$

On peut alors exprimer la profondeur maximale atteinte par la relation :

$$X_{\max} = w \left( \frac{1}{4} \frac{\gamma_b}{\Delta\gamma} + \frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b} \frac{\Delta\gamma}{\gamma_b} - \sqrt{\frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b}} \right) \quad (4. 22)$$

D'où l'apparition d'un critère d'envahissement total en fonction de cette profondeur maximale atteinte :

- Si  $X_{\max} > L \rightarrow$  envahissement total.
- Si  $X_{\max} < L \rightarrow$  l'envahissement s'arrête à la profondeur donnée par (4. 22).

On peut donc conclure par les observations suivantes :

- Lorsque la force d'ancrage  $\Delta\gamma$  est très faible, le rapport  $\frac{\Delta\gamma}{\gamma_b}$  va tendre à s'annuler. Dans ces conditions, l'invasion devient indépendante de la largeur de la ligne et on tend à avoir une invasion totale pour toutes les largeurs de ligne. Notons, que cela revient à dire que le critère (4. 12) est toujours vérifié.
- En considérant que les rapports d'énergie de surface est indépendante de la température et que les énergies d'activation des mobilités de joints de grains sont identiques pour la croissance dans les films minces et dans les lignes étroites, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'invasion est indépendante de la température de recuit.
- Seuls la largeur de ligne  $w$  et le rapport  $\frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b}$  varient avec la largeur de ligne. D'après les observations du chapitre précédent, le produit  $a_{CB}M_0\gamma_b$  est une fonction croissante de la largeur de ligne. Donc, le rapport  $\frac{m\gamma_b}{M\Gamma_b}$  est également croissant avec la largeur de ligne. On s'attend donc à ce que l'invasion soit favorisée pour de larges lignes de cuivre. De plus, l'effet des énergies d'interface sur les flancs des lignes est moins ressenti dans pour des lignes plus larges.

### ***IV.3.3 Corrélation entre le modèle et les observations***

L'équation (4. 22) nous donne la relation entre la profondeur d'invasion évaluée à partir de différents paramètres de croissance de grains pour une invasion partielle de grain. On va chercher à rapprocher ces résultats de la profondeur d'invasion déterminée expérimentalement à partir de mesures électriques pour des lignes recuites à 150 °C sur la Figure 4. 20.

Dans l'équation (4. 23), les mobilités et les tensions de joint de grains  $\gamma_b$  et  $\Gamma_b$  n'interviennent que par des rapports entre eux. Aussi, on pourra utiliser les valeurs de produits

$a_{GB}M_0\gamma_b$  trouvés au Chapitre 3. Pour cela, on assimile la surépaisseur de cuivre à un film mince et on considère que la croissance de grains dans un film et dans une ligne large sont similaires. On prendra donc les données de la ligne de 1000 nm pour la surépaisseur. Pour les lignes de largeur inférieure à 200 nm, en se basant sur la Figure 3. 36, on obtient une relation empirique entre le produit  $a_{GB}M_0\gamma_b$  et la largeur de ligne. En première approximation, le produit est proportionnel à la largeur de ligne. A partir des mesures de  $a_{GB}M_0\gamma_b$  pour les faibles largeurs de lignes, on obtient en  $\text{m}^2 / \text{s}$  :

$$a_{GB}M_0\gamma_b = 0.014w - 6.8 \times 10^{-10} \quad (4. 23)$$

Cette loi nous donne un produit positif pour des largeurs supérieures à 49 nm. Notre domaine d'intérêt étant de 50 nm à 200 nm, cette approximation reste valable.

En outre, on considère que l'énergie spécifique de joints de grains est constante quelle que soit la largeur de ligne et terme d'ancrage  $\Delta\gamma$  qui est lié à la structure des flancs de lignes ne varie pas non plus. Le rapport  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma}$  est donc une constante quelle que soit la largeur de ligne et sera le seul paramètre ajustable dans l'équation (4. 22).

La Figure 4. 25 montre une comparaison de la profondeur d'invasion obtenue par la mesure et ce que l'on peut obtenir à partir de (4. 22) pour différentes valeurs de  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma}$ . Une bonne corrélation est obtenue entre modélisation et données expérimentales. Pour cela, une valeur de  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma}$  comprise entre 6 et 6,8 doit être retenue.

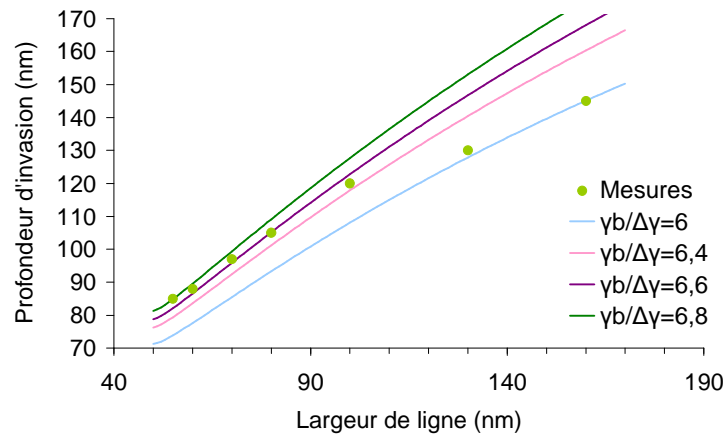


Figure 4. 25 : Profondeur d'invasion obtenus à partir de l'équation (4. 22), pour différentes valeurs de  $\frac{\gamma_b}{\Delta\gamma}$ . Ces résultats sont comparés aux mesures déjà reportées en Figure 4. 20.

En utilisant des données sur l'énergie spécifique de joint de grain, il devient possible d'évaluer la force d'ancrage  $\Delta\gamma$ . Cette énergie a été évaluée par Paxton *et al.* [1] et Viswanathan *et al.* [2]. Ils donnent une valeur de  $0.625 \text{ J} / \text{m}^2$  pour des joints de grain de cuivre fortement désorientés. La différence entre les énergies de surface favorisée et imposée par l'invasion que l'on obtient alors est  $\Delta\gamma = 0.1 \pm 0.025 \text{ J.m}^{-2}$ . Cette valeur est du même ordre que l'écart entre l'énergie de surface minimale et l'énergie de surface moyenne que l'on retrouve dans l'étude de Ma *et al.* [3] qui est à l'origine de la texturation de films minces. Ces résultats appuient l'hypothèse d'un mécanisme d'ancrage des joints de grains envahissant les tranchées par une différence de tension de surface.

## IV.4 Conclusion

Ce chapitre portait sur la croissance de grains de cuivre dans les tranchées Damascènes. Une première partie nous a montré que dans une telle structure les mécanismes de croissance de grains dépendent à la fois de la température de recuit et de la largeur de ligne. Pour des lignes larges, il semble que la taille de grain finale soit la même quelle que soit la température de recuit. Par contre, pour les lignes les plus étroites, la taille de grain est d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. De plus, il apparaît que pour les lignes larges, on observe un seul grain sur la hauteur d'une tranchée Damascène, ce qui n'est pas le cas pour les lignes les plus étroites.

Ces différences de morphologie sont interprétées comme étant une influence des grains de la surépaisseur sur ceux des tranchées. Nous avons mis en évidence que les grains de la surépaisseur ajoutent des grains avec une direction  $\langle 100 \rangle$  perpendiculaire à la surface à ceux présents dans la ligne. De plus, la présence d'une surépaisseur de cuivre augmente la taille des grains dans les tranchées pour un recuit à  $150^\circ\text{C}$  alors qu'elle n'a pas d'influence sur la taille des grains après un recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, les observations montrent que les grains de la surépaisseur s'étendent dans les tranchées.

La profondeur moyenne jusqu'à laquelle on observe des grains de la surépaisseur est évaluée à partir de différences de résistivité mesurées entre des échantillons de différentes profondeurs de tranchées Damascène recuits à différentes températures. Il apparaît que la profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur envahissent les tranchées diminue lorsque la largeur des lignes diminue.

Cette invasion est mise en équation en considérant une compétition cinétique entre la croissance des grains dans la surépaisseur et celle des grains dans les tranchées. L'invasion est alors limitée par un ancrage des grains mobiles de la surépaisseur sur les flancs des tranchées. L'utilisation des paramètres chiffrés de la croissance de grains obtenus par modélisation dans le chapitre précédent permet de reproduire la profondeur limite déterminée par les mesures. Ainsi, on peut donner une valeur chiffrée de la force d'ancrage des grains de la surépaisseur sur les flancs de lignes. On retrouve une différence d'énergie de surface des grains sur ces surfaces proche de celle que l'on a sur des surfaces libres.

Dans tous les cas, les mesures de la profondeur d'invasion en fonction de la largeur de ligne nous révèlent que l'influence des grains de la surépaisseur est optimisée pour une certaine profondeur de tranchée. Dans ces conditions, si on fixe la profondeur des tranchées sur la valeur ainsi déterminée au moment de la croissance de grain, on ne va obtenir qu'un seul grain dans la profondeur de la tranchée. De cette façon, le nombre de joints de grains est réduit et la taille de grain optimisée pour des conditions de traitement données.

## Références Chapitre 4

- [1] A.T. Paxton, M. Methfessel, H.M. Polatoglou, Structural energy-volume relations in first row transition metals, *Physical Review B*, Vol. (41) pp. 8127-8138, 1990.
- [2] R Viswanathan, C.L Bauer, Kinetics of grain boundary migration in copper bicrystals with [001] rotation axes, *Acta Metallurgica*, Vol. (21), pp. 1099-1109, 1973.
- [3] F. Ma, J-M. Zhang, K-W. Xu, Surface-energy-driven abnormal grain growth in Cu and Ag films, *Applied Surface Science*, 242, pp. 55-61, 2005.







## Conclusion

Dans les générations futures de circuits intégrés, les interconnexions vont jouer un rôle limitant dans le processus de réduction des dimensions en vue d'une intégration accrue. En effet, pour produire des circuits plus complexes la longueur totale des interconnexions augmente. Cependant, la résistivité du métal augmente drastiquement dans les interconnexions de petite taille. On observe également une baisse de la résistance des lignes à l'électromigration. Cette perte de performances du métal est en parti attribué aux évolutions de sa microstructure. Cette dernière est obtenue après la croissance de grains de cuivre déposé par voie électrochimique dans les lignes. Aussi, notre objectif est d'étudier la croissance de grains dans les interconnexions de cuivre et de proposer des solutions pour accroître la taille des grains dans ces structures.

D'une façon pratique, lors de la croissance de grain, il y a un surplus de cuivre qui est présent au contact de la ligne. Ce surplus peut influencer la croissance de grains dans la ligne. Aussi dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la croissance de grains dans des lignes sans surplus et dans des films minces.

Pour cela, nous avons réalisé des lignes étroites et des films minces de cuivre en utilisant la ligne de fabrication semi-industrielle du CEA-Leti-Minatec. La largeur des lignes utilisées est comprise entre 30 nm et 3  $\mu$ m. L'épaisseur des films est comprise entre 300 nm et 800 nm. Le cuivre étudié est déposé par voie électrochimique. La croissance de grains pratiquée dans un four, à des températures comprises entre 150 C et 400 °C.

Les mécanismes d'évolutions microstructurales sont étudiés à partir de plusieurs grandeurs. Nous avons ainsi observé l'évolution de la taille de grain dans nos films et dans nos lignes. Nous avons aussi observé l'orientation des grains dans ces structures et la contamination du cuivre par les impuretés présentes dans le bain de dépôt électrochimique, le chlore, le soufre et le carbone. Nous nous sommes également intéressés à la résistivité du cuivre dans ces structures. A ces échelles, résistivité et microstructure sont liées. Nous avons vu que l'on pouvait comparer la taille moyenne de grain dans deux échantillons de même dimension à l'aide des mesures de résistivité. De plus, ces mesures électriques nous permettent d'évaluer directement la taille des grains dans les structures.

Dans les films minces que nous avons étudiés, la taille de grain atteinte après un recuit est fortement dépendante de l'épaisseur du film. Il apparaît que le rayon des grains est de l'ordre de cette dimension. De plus, cette taille est atteinte rapidement quelle que soit la température de

recuit. Nous avons également vu que l'épaisseur des films joue sur la texture des grains. En effet, dans tous les films, il semble que les films soient texturés  $\{111\}$ , mais les films les plus épais montrent des grains présentant des plans  $\{100\}$  parallèles à leur surface.

Dans les lignes, nous avons vu que la croissance de grains est dépendante de la largeur. Pour les lignes étudiées les plus larges, dont la largeur est supérieure à 700 nm pour une hauteur de 250 nm, on retrouve des mécanismes de croissance de grains proche de ceux observés dans les films minces. Ainsi, ces lignes présentent une texture  $\{111\}$ , la taille de grain se stabilise rapidement pour toutes les températures de recuit et le rayon des grains après la croissance est de l'ordre de grandeur de la hauteur des lignes, leur plus petite dimension. On peut également noter que ces lignes sont faiblement contaminées par le procédé de dépôt électrochimique de cuivre. D'une façon générale, on retrouve les mêmes propriétés des grains après croissance dans les lignes les plus larges et dans les films minces d'épaisseur équivalente.

Pour les lignes plus étroites, de largeur inférieure à 300 nm pour une hauteur de 250 nm, la croissance de grains est influencée par la largeur des lignes qui devient la plus petite dimension. Dans un premier temps, on note que la température à laquelle on pratique la croissance de grains joue un rôle dans ces milieux. Pour une température de 150 °C, il faut 6 heures pour atteindre un état stabilisé alors qu'à 400 °C, 5 minutes suffisent. De plus, la présence des flancs de lignes joue sur l'orientation des grains. On retrouve une texture  $\{111\}$ , à laquelle une composante supplémentaire s'ajoute : les grains ont majoritairement une direction  $\langle 110 \rangle$  dans le sens de la ligne. La taille de grain est également influencée par les dimensions du milieu et la température de recuit : la taille de grain est d'autant plus petite que la ligne est étroite, et à motif équivalent, la taille de grain mesurée après un recuit à 400 °C est toujours plus importante qu'après un recuit à 150 °C. A cette température, la taille de grain après recuit est de l'ordre de grandeur de la largeur de ligne. Dans ces lignes, on a pu identifier une présence de chlore et de soufre. La concentration de ces impuretés est d'autant plus importante que les lignes sont étroites. La variation de la taille de grain dans les lignes en fonction de leurs largeurs est attribuée à une variation de l'ancrage des joints de grains sur les flancs de lignes ou à une influence des particules, plus présentes dans les lignes les plus étroites, qui limiteraient la taille des grains. Concernant l'effet de la température sur la taille de grain, il est difficile d'identifier un mécanisme simple et unique parmi les plusieurs hypothèses qui peuvent être envisagées. Ces hypothèses sont : une variation des forces d'ancrage avec la température à laquelle la croissance de grains a lieu ; un effet de la variation de volume lié à la croissance de grain, soit par la création de lacunes, soit par la mise sous contrainte du matériau ; et enfin, la dernière hypothèse est l'activation d'une croissance anormale de grain aux plus hautes températures étudiées.

Nous avons réalisé le suivi *in situ* de la résistance électrique de lignes de cuivre de différentes largeurs au cours de rampes de températures. Les rampes ont été pratiquées après les dépôts sur des lignes non recuites. Dans ces analyses, les variations de la résistance électriques ont été corrélées avec les mécanismes de croissance de grains dans les lignes. Nous en avons déduit les valeurs du produit de la mobilité des joints de grains par leur énergie spécifique. Ce produit est thermiquement activé et son énergie d'activation ne dépend pas de la largeur des lignes. Par contre, le produit de la mobilité par l'énergie de joint de grains est d'autant plus faible que les lignes sont étroites. On attribut ces variations à des variations de mobilité. Les variations de mobilité peuvent être dues à la présence d'impuretés dans les lignes étroites. En effet, plus il y a d'impuretés, moins les joints de grains sont mobiles.

Dans le cas du cuivre dans les interconnexions, au moment du recuit de croissance de grain, il y a un surplus de cuivre au dessus de la ligne. On observe que la largeur de ligne influe sur la taille de grain dans la ligne et sur leur morphologie. Pour les lignes les plus larges, les grains sont étendus sur toute la hauteur des lignes, ce qui n'est pas le cas pour les lignes les plus étroites où il y a deux populations de grains, une provenant de la surépaisseur de cuivre et l'autre étant les grains initialement dans la ligne ayant crû. La taille de grain, dans la ligne et pour cette configuration, est indépendante de la température de recuit pour les lignes les plus larges et elle est suffisamment importante pour ne plus influencer la résistivité du matériau. Dans les lignes les plus étroites, la taille de grain est d'autant plus petite que la ligne est étroite. On observe également une différenciation de la taille de grain finale en fonction de la température de recuit, pour des températures de croissance de grains de 400 °C, 250 °C et 150 °C.

La microstructure du cuivre dans les lignes pour des recuits à 150 °C et 400 °C a été comparée quand la croissance de grains a lieu avec et sans surépaisseur. Pour un recuit à 400 °C, cette taille de grain est la même, à taille de motif équivalent, avec et sans surépaisseur au cours du recuit. Par contre, pour un recuit à 150 °C, cette taille de grain est plus importante lorsque la croissance de grains a lieu avec une surépaisseur de cuivre. On identifie alors un mécanisme d'invasion des lignes de cuivre par des grains de la surépaisseur. Ce phénomène se produit pour toutes les températures de recuit. On observe que ce phénomène ajoute des grains texturés {100} à ceux de la ligne, mais ne permet pas de réduire la contamination dans les lignes. De plus, l'invasion des grains de la surépaisseur est plus ou moins étendue selon la température de recuit et la largeur des lignes. Des analyses spécifiques basées sur la différence de résistivité en fonction de la hauteur de ligne pour des lignes de largeur donnée nous ont révélé qu'à une température de 150 °C, la profondeur à laquelle les grains de la surépaisseur envahissent les lignes diminue quand la largeur de ligne diminue.

Un calcul de la profondeur à laquelle l'invasion des grains de la surépaisseur s'arrête est proposé. Ce calcul est basé sur une compétition cinétique entre la croissance des grains de la ligne et de ceux de la surépaisseur. L'application numérique de ce calcul a été faite avec les valeurs de mobilité déterminées dans les lignes étroites. Le rapprochement entre la profondeur d'invasion et celle qui a été calculée nous a permis d'évaluer la force d'ancrage qui limite l'invasion des grains de la surépaisseur dans les tranchées. L'utilisation de cette force d'ancrage peut nous permettre une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la croissance de grain.

Les gros grains de la surépaisseur permettent d'accroître la taille de grain moyenne dans les lignes pour une température de recuit fixée. De plus, l'extension d'un grain sur toute la hauteur d'une ligne métallique permet de réduire les chemins de diffusion du cuivre sous l'effet du passage du courant électrique. La réduction de la résistivité électrique du cuivre et l'augmentation de la résistance au phénomène d'électromigration peuvent se faire en optimisant la hauteur des lignes en fonction de leur largeur et des conditions de traitement. Il suffit de se baser sur des analyses d'invasions de grains de cuivre dans des lignes telles qu'elles sont présentées ici.

Ces travaux peuvent se poursuivre sur plusieurs pistes. Concernant l'invasion des tranchées par des grains de la surépaisseur, il est intéressant d'explorer la profondeur de l'invasion à 250 °C pour différentes largeurs de lignes. Ainsi, on pourrait connaître la dépendance en température de l'invasion. Ces observations pourraient être complétées par des analyses de l'électromigration dans des lignes présentant une hauteur de ligne optimisée. De plus, nous avons vu que l'invasion est fonction de l'ancrage sur les flancs de lignes. Il serait intéressant d'évaluer l'impact de la nature de la barrière sur la profondeur d'invasion. Enfin, le suivi de la contrainte sur des lignes de cuivre en cours de recuit peut nous apporter plus de compréhension de la limitation de la taille de grain en fonction de la température de recuit.





## Bibliographie personnelle et contributions

### Revue à comité de lecture

- **V. Carreau**, S. Maitrejean, Y. Brechet, M. Verdier, D. Bouchu, G. Passemard, *Cu grain growth in interconnects trenches – Experimental characterization of the overburden effect*, Microelectronics Engineering, Vol. 85 (10), pp. 2133 - 2136, 2008.
- **V. Carreau**, S. Maitrejean, M. Verdier, Y. Bréchet, A. Roule, A. Toffoli, V. Delaye, G. Passemard, *Evolution of Cu microstructure and resistivity during thermal treatment of damascene line: influence of line width and temperature*, Microelectronic Engineering, Vol. 84 (11), pp. 2723-2728, 2007.
- J.P. Barnes, **V. Carreau**, S. Maitrejean, *TOF-SIMS imaging of Cl at Cu grain boundaries in interconnects for microelectronics*, Appl. Surf. Science, Vol. 255 (4), pp. 1564 – 1568, 2008.
- B. Kaouache, S. Labat, O. Thomas, S. Maitrejean, **V. Carreau**, *Texture and strain in narrow copper damascene interconnect lines: An X-ray diffraction analysis*, Microelectronic Engineering, Vol. 85 (10), pp. 2175 - 2178, 2008.

### Conférences invitées dans des congrès

- S. Maitrejean, **V. Carreau**, oral, invited, *Resistivity in narrow Cu lines*, 2008 International conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008) 23-24 sept. (Jpn. Soc. App. Phys., Tokyo, 2008), p. 916.
- S. Maitrejean, **V. Carreau**, O. Thomas, S. Labat, B. Kaouache, M. Verdier, J. Lepinoux, Y. Bréchet, M. Legros, J. Douin, C. Cayron, O. Sicardy, D. Weygand, O. Dubreuil and P. Normandon oral, invited, *Cu grain growth in damascene narrow trenches*, presented to the “10th International Workshop on Stress Induced phenomenon in Metallization”, Austin, 5-7 November 2008, to be published in AIP conference proceeding.

### Actes de colloques à comité de lecture

- **V. Carreau**, A. Roule, J.P. Barnes, V. Delaye, M. Verdier, Y. Bréchet, S. Maitrejean, *Oral, Direct measurement of grain boundary mobility in Cu narrow lines: application to interconnect Cu damascene microstructure optimization*, accepted to the European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2009, MAM 2009, Grenoble, France.
- **V. Carreau**, S. Maitrejean, Y. Brechet, M. Verdier, D. Bouchu, A. Toffoli and G. Passemard, *Oral, Cu grain growth in interconnects trenches – Experimental characterization of the overburden effect*, European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2008, MAM 2008, Elsevier, Dresden, Germany.
- **V. Carreau**, S. Maitrejean, M. Verdier, Y. Bréchet, A. Roule, A. Toffoli, V. Delaye, G. Passemard, *Poster, Evolution of Cu microstructure and resistivity during thermal treatment of damascene line: influence of line width and temperature*, European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2007, MAM 2007, Elsevier, Bruges, Belgium.



- **V. Carreau**, S. Maitrejean, M. Verdier, A. Roule, Y. Bréchet, E. Deronzier, T. Morel, A. Toffoli, V. Delaye, C. Carabasse, G. Passemard, *Oral, Evolution microstructurale du Cu électro-déposé dans les films minces et les lignes étroites : impact des traitements thermiques*, MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France.
- S. Brandstettera, **V. Carreau**, S. Maîtrejean, M. Verdier, M. Legros, *Poster, Microstructural evolution of Cu interconnects studied by TEM*, accepted to the European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2009, MAM 2009, Grenoble, France.
- J.P. Barnes, **V. Carreau**, S. Maitrejean, *Poster, TOF-SIMS imaging of Cl at Cu grain boundaries in interconnects for microelectronics*, SIMS XVI, October 29th - November 2, 2007. Kanazawa, Japan.
- B. Kaouache, S. Labat, O. Thomas, **V. Carreau**, S. Maitrejean, *Poster, Texture and stresses in narrow copper damascene interconnect lines: an X-ray diffraction analysis*, European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2008, MAM 2008, Elsevier, Dresden, Germany.
- O. Sicardy, X. Biquard, F. Rieutord, O. Robach, O. Ulrich, J.S. Micha, P. Gergaud, G. Rolland, **V. Carreau**, *Détermination de contraintes résiduelles locales par micro-diffraction en faisceau blanc et monochromatique sur la ligne CRG IF-BM32 à l'ESRF, 18ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble, France, 2007.

## Communications à des congrès ou des symposiums

- **V. Carreau**, A. Roule, JP Barnes, V. Delaye, M. Verdier, Y. Bréchet, S. Maitrejean, *Oral, Direct measurement of grain boundary mobility in Cu narrow lines: application to interconnect Cu damascene microstructure optimization*, accepted to Materials, Processes, and Reliability for Advanced Interconnects for Micro- and Nano-Electronics Materials Research Society Symposium 2009, San Francisco, US.
- **V. Carreau**, S. Maitrejean, Y. Brechet, M. Verdier, D. Bouchu, A. Toffoli and G. Passemard, *Oral, Study of Cu grain growth in damascene trenches*, Materials, Technology and Reliability of Low k Dielectrics and Cooper Interconnects Materials Research Society Symposium 2008, San Francisco, USA.
- **V. Carreau**, S. Maîtrejean, M. Verdier, Y. Bréchet, A. Roule, A. Toffoli, V. Delaye, G. Passemard, *Poster, Thermal treatments influence on the microstructure of Electrochemically Deposited Cu in Damascene trenches*, Materials, Technology and Reliability of Low k Dielectrics and Cooper Interconnects Materials Research Society Symposium 2007, San Francisco, USA.
- A. Roule, **V. Carreau**, PH. Haumesser, E. Deronzier, S. Maitrejean, *Poster, Impact of Cu electrochemical electrolyte on filling and resistivity of Cu damascene lines*, accepted to Materials, Processes, and Reliability for Advanced Interconnects for Micro- and Nano-Electronics Materials Research Society Symposium 2009, San Francisco, USA.

---

## Table des annexes

ANNEXE A : Extraction des lames pour observations TEM avec un FIB dual-Beam.....	I
ANNEXE B : Descriptifs des cycles thermiques des recuits.....	V
ANNEXE C : Descriptif des motifs utilisés.....	IX
ANNEXE D : Applications numériques de la limitation de la taille de grains.....	XV



## ANNEXE A : Extraction des lames pour observations TEM avec un FIB dual-Beam

L'observation en microscopie électronique à transmission se fait sur des échantillons amincis. Dans notre cas, les lignes de cuivre à observer ont une largeur de quelques dizaines de nanomètres en vu de côté.

Une méthode classique de préparation des lames TEM consiste à amincir grossièrement des échantillons puis affiner le polissage pour que l'échantillon ne fasse plus que quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ce type de technique est difficile à mettre en œuvre dans notre cas : il faut arrêter le polissage dans la largeur d'une ligne, soit avec une précision de quelques dizaines de nanomètres.

On privilégiera plutôt une technique d'extraction locale. Cette technique est pratiquée à l'aide du faisceau FIB du dual Beam FIM-SEM EXPIDA de FEI utilisé pour l'imagerie en MEB et en microscopie ionique. Pour ce faire, on retire la zone que l'on veut observer puis on réduit son épaisseur. Plusieurs étapes sont nécessaires.

Le retrait de la zone implique d'abriter l'échantillon en profondeur pour en retirer un morceau. Le faisceau est focalisé. Par conséquent, on ne devrait en principe pas attaquer que les zones balayées par le faisceau. Cependant par mesure de précaution, la zone à observer est préalablement recouverte par un dépôt de tungstène.

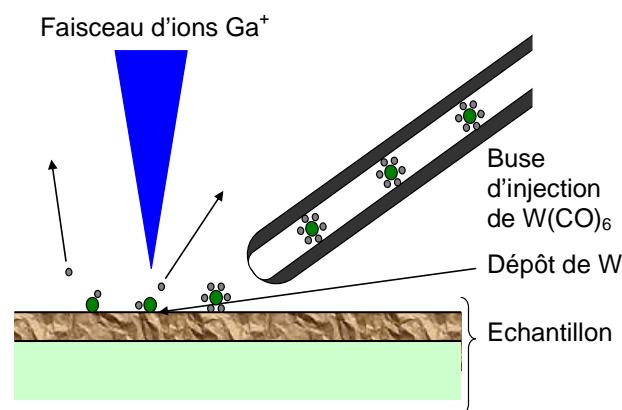


Figure A. 1 : Dépôt de tungstène sous l'effet d'un rayonnement ionique sur un flux de  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

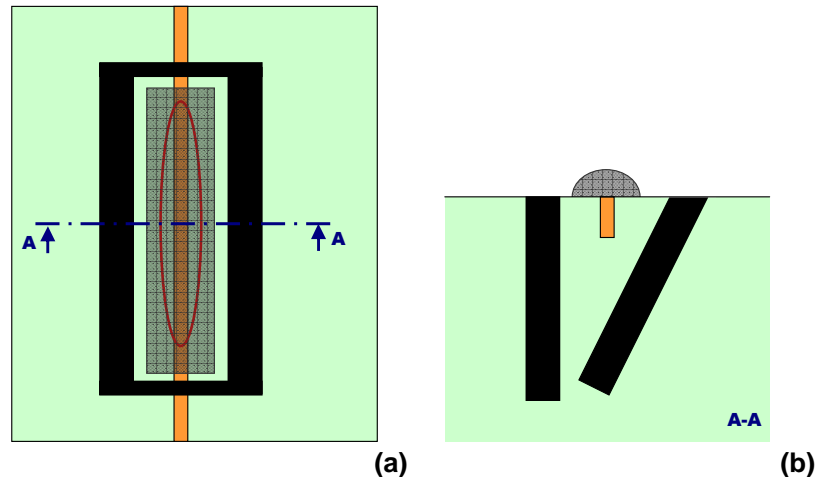


Figure A. 2 : Abrasions utilisées pour l'extraction des échantillons pour l'observation en microscopie électronique en transmission en vue de dessus (a) et en vue en coupe (b).

Ce dépôt est fait directement dans la chambre de l'équipement. On injecte du  $W(CO)_6$  gazeux sur la surface de l'échantillon avec une buse. Sous l'effet d'un rayonnement ionique, les radicaux CO de la molécule se dissocient et les atomes de tungstène se déposent sur la surface de l'échantillon (Figure A. 1).

Une fois la zone que l'on veut observer est protégée, on va pouvoir désolidariser cette zone du reste de l'échantillon. On pratique des brèches dans l'échantillon autour de la zone à observer de sorte que celle-ci ne soit maintenue que par un faible volume sur la matrice dont elle est issu (Figure A. 2).

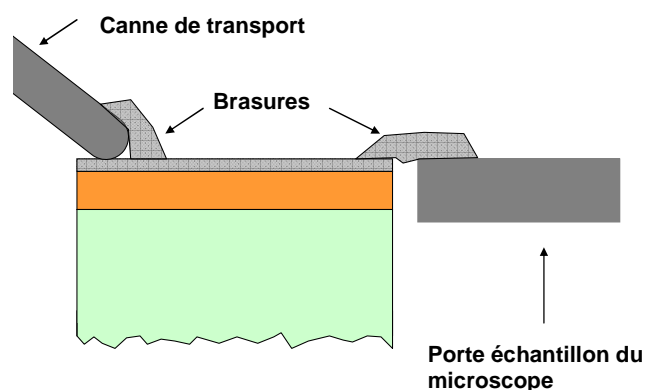


Figure A. 3 : Schéma d'un échantillon au moment du transfert sur le porte-échantillon du microscope électronique à transmission.

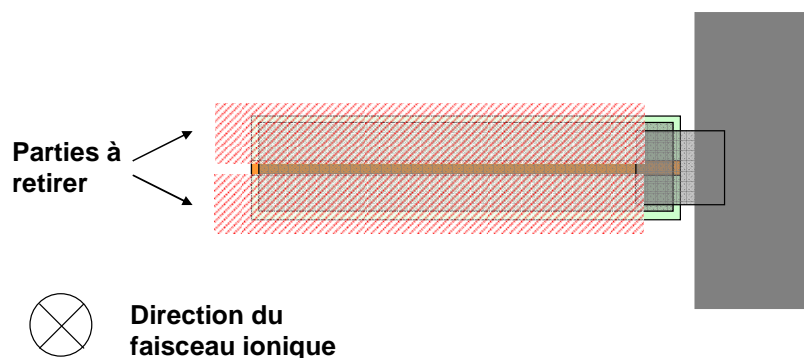


Figure A. 4 : Echantillon au moment des abrasions pour réduire son épaisseur en vue de dessus. Les parties à retirer sont en rouge hachuré.

L'extraction de l'échantillon à observer se fait de façon mécanique. On brase une canne de transport sur le dépôt tungstène déjà présent par un nouveau dépôt tungstène. L'échantillon est alors extrait par arrachement. La partie qui tenait l'échantillon à observer est fissurée. L'échantillon est alors flottant et ne tient que par une brasure sur la canne. Il est alors brasé sur un porte-échantillon adapté au microscope électronique à transmission (Figure A. 3). Le bout de la canne de transport est alors abrasée de façon à la désolidariser de l'échantillon. Désormais, l'échantillon n'est plus lié qu'au porte-échantillon.

L'échantillon est alors aminci par abrasions successives par le faisceau ionique. Ces abrasions sont pratiquées alternativement sur les deux faces de l'échantillon pour limiter les déformations mécaniques de cette dernière. L'abrasion est arrêtée lorsque l'échantillon est suffisamment fin pour être transparent au faisceau du microscope électronique à transmission. Le courant du faisceau ionique est réduit de 300 pA à 100 pA en fin de traitement pour réduire les défauts microscopiques sur l'échantillon.

De cette façon, on peut obtenir un échantillon provenant d'une localisé précise et contrôlée sans l'endommager ni détruire le reste des échantillons potentiels présents sur la plaque de silicium.



## ANNEXE B : Descriptifs des cycles thermiques des recuits

Les recuits sont réalisés dans un four COMPACT de EATON. Ce four permet de faire des recuits de plusieurs plaques de silicium en même temps dans une atmosphère contrôlée. En effet, ce four, à charge constante, traite cinquante plaques de silicium en même temps. Les plaques supplémentaires étant simplement présentes pour assurer l'uniformité thermique de l'ensemble.

La Figure B. 1 décrit le schéma du four lors des recuits des plaques de silicium. Les plaques sont placées dans une nacelle verticale. Cette nacelle est placée dans une cloche mobile qui l'isole du milieu ambiant. Il est possible d'avoir un flux de gaz contrôlé en entrée.

Cet équipement permet de faire des recuits jusqu'à 450 °C. Toutefois, pour rester dans une configuration de recuit utilisable pour les interconnexions en microélectronique, la température ne dépassera pas 400 °C dans nos traitements thermiques. De plus, pour éviter toute oxydation du cuivre en cours de recuit, la présence d'oxygène est à éviter absolument. Le recuit se fera dans une atmosphère inerte. Dans notre cas, on utilisera un flux de  $N_2$  contenant 5 % de  $H_2$ .

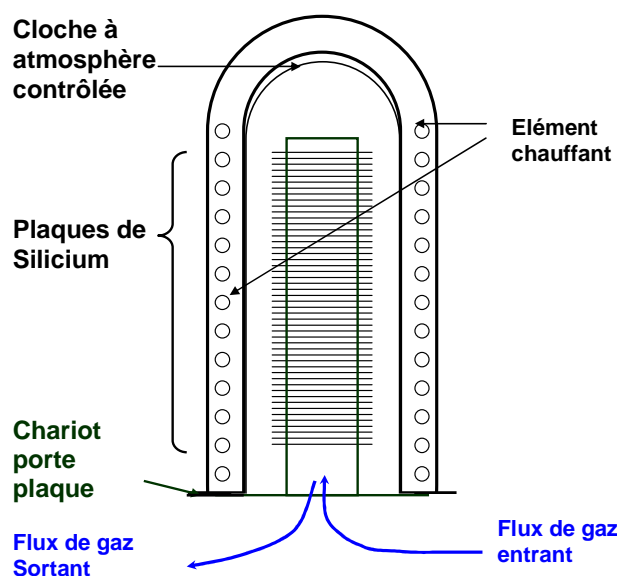


Figure B. 1 : Schéma du four COMPACT de EATON lors de la chauffe de 50 plaques de silicium.



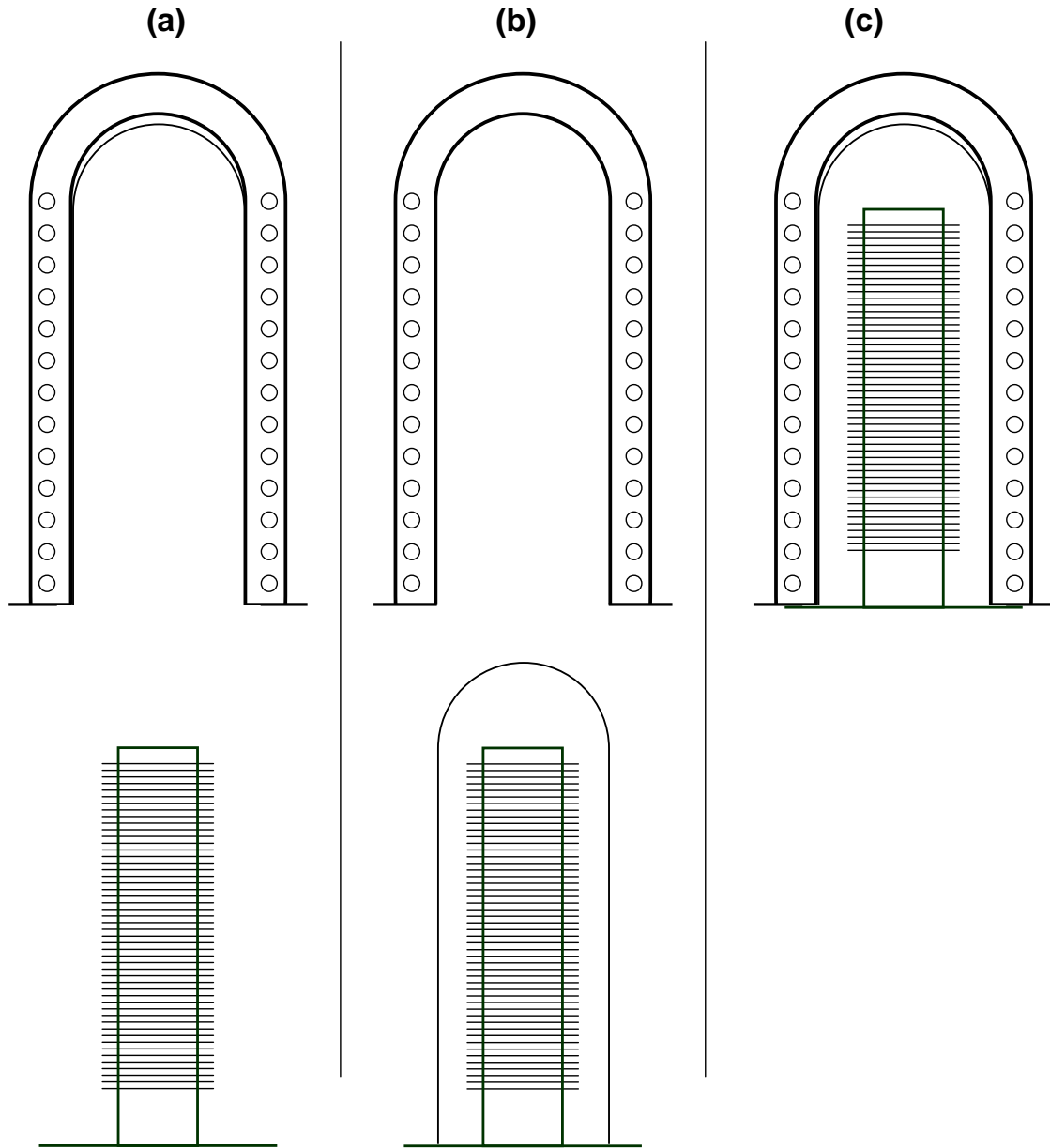


Figure B. 2 : Différentes positions dans le four du système nacelle, cloche. Il existe une position pour le chargement / déchargement des plaques de silicium avec le nacelle baissé et la cloche en position d'attente (a). Pour le renouvellement de l'atmosphère sous des plaquettes de silicium à température ambiante, la cloche est baissée sur le nacelle, l'ensemble étant isolé de l'élément chauffant (b). Pendant les cycles thermiques, l'ensemble cloche + nacelle est remonté dans l'élément chauffant.

Pour les recuits, les plaques sont placées dans la nacelle qui est en position basse. Puis, la cloche à atmosphère contrôlée est baissée sur la nacelle. On recycle l'atmosphère dans la cloche par un balayage sous un flux de  $N_2$  pendant 55 minutes. Le flux de  $N_2H_2$  (5 %) est mis en place pendant 6 minutes. L'ensemble est ensuite remonté dans l'élément chauffant. Le cycle thermique

est pratiqué. Pour la descente en température rapide, la nacelle est baissée avec la cloche à atmosphère contrôlée dans le milieu à température ambiante, ce qui va faire chuter rapidement la température. Pour éviter d'oxyder le cuivre, on reste dans une atmosphère inerte. Cependant, ici, comme la cloche va bientôt être retirée, il faut purger la cloche de toute présence de  $H_2$  extrêmement inflammable en présence d'oxygène. Aussi, on travaille avec un flux de  $N_2$  seul. Quand la température au niveau du chariot est de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , on relève la cloche et les flux de gaz sont arrêtés.

Les mesures de températures sont présentées sur la Figure B. 3 et la Figure B. 4 pour des recuits respectivement à des températures de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le premier pic de température correspond à la descente de la cloche sur le chariot (Figure B. 2 –b). Celle-ci provenant de l'élément chauffant, qui a une température de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  au repos, sa température est supérieure à l'ambiante et sa descente génère un pic de température sur le chariot. L'ensemble reste à basse température pendant une heure, ce qui correspond au différents flux de gaz dans la cloche. Puis, commence le cycle thermique à proprement parlé composé de la montée en température et du palier jusqu'à la descente en température avec la nacelle et la cloche remontés dans l'élément chauffant du four (Figure B. 2 –c).

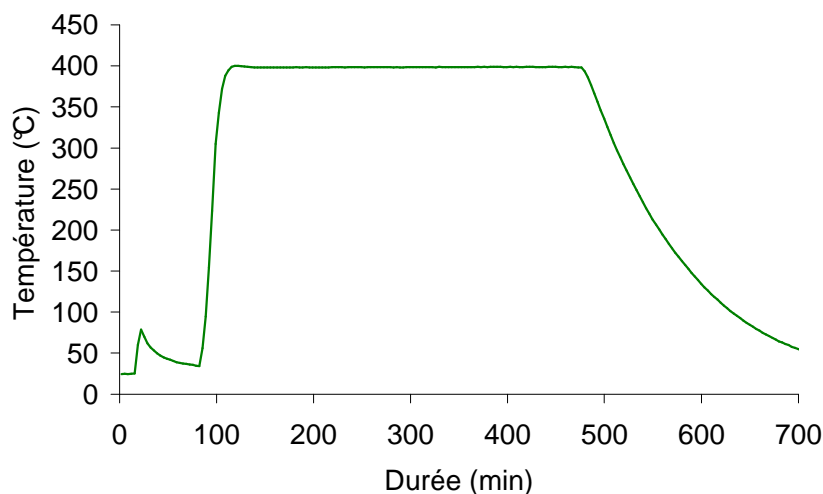


Figure B. 3 : Température en fonction du temps pour un recuit à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant six heures. La température est mesurée par thermocouple.

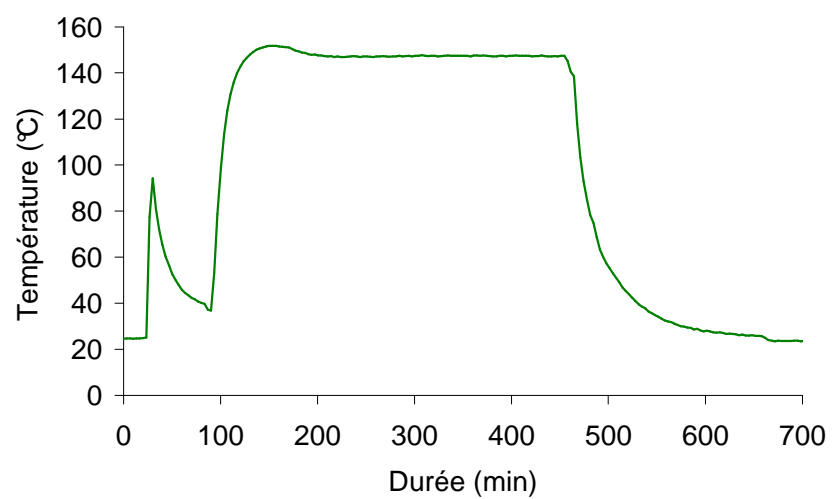


Figure B. 4 : Température en fonction du temps pour un recuit à 150 °C pendant six heures. La température est mesurée par thermocouple.

## ANNEXE C : Descriptif des motifs utilisés

Pour notre étude sur les lignes de cuivre, deux types de motifs sont disponibles. Des lignes de cuivre isolées les unes des autres, et des réseau de lignes. Ces lignes sont obtenues par transferts par photolithographie de motifs sur des puces de silicium. Ce procédé nécessite des jeux de masques (ou réticules) spécifiques. De plus, selon le type de lignes, il est possible qu'il y ait des différences au niveau de l'empilement des couches employées.

### C.1. Lignes isolées

#### C.1.1. *Réticule 1a00a*

Les lignes étroites utilisées sont obtenues à partir du réticule codifié 1a00a. Ce réticule permet de créer des motifs sur des puces carrées de 2 cm de coté pour la pratique de mesures électriques. Il est utilisé pour générer différents motifs de test pour les interconnexions métalliques en microélectronique. Les motifs qui nous intéressent sur ce réticule sont les motifs de test d'électromigration numérotés EM50 à EM53. Ils sont repérés sur une puce en rouge sur la Figure C. 1.

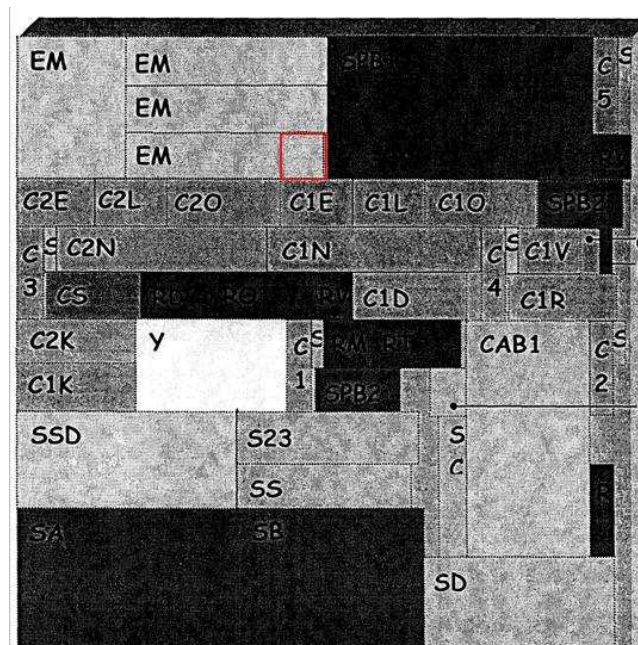


Figure C. 1 : Repérage des différentes zones de motif différent sur le réticule 1a00a. La zone où se trouvent les motifs utilisés dans l'étude est encadrée en rouge.

### C.1.2. Descriptif des motifs

Les lignes qui nous intéressent sont regroupées sur les quatre motifs EM50, EM51, EM52 et EM53. Ces motifs sont chacun composés de trois lignes étroites de largeur différente. Ces lignes sont telles que décrites sur la Figure 2.1 : chaque ligne de cuivre est reliée à deux plots par ses extrémités. Ces plots vont servir à apporter du courant dans l'ensemble. Deux autres plots sont connectés à la ligne pour mesurer la tension électrique. La distance entre ces deux points de contacts sur la ligne est de  $800\text{ }\mu\text{m}$ . Après la gravure, les lignes apparaissent en vue en coupe telle que sur la Figure C. 3. On a la ligne sur laquelle on peut pratiquer les mesures électriques de largeur  $w$  qui est encadrée par deux tranchées de largeur  $d$ . La distance entre la ligne d'intérêt et les lignes qui les entoure est  $s$ . Les valeurs des différentes distances pour nos lignes sont regroupées sur la Table C. 1.

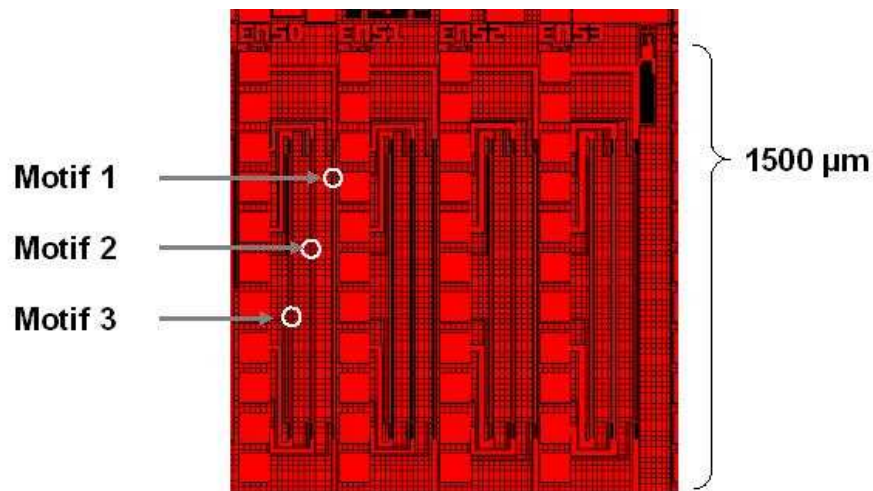


Figure C. 2 : Vue de dessus des trois lignes sur les motifs EM50 à EM 53.

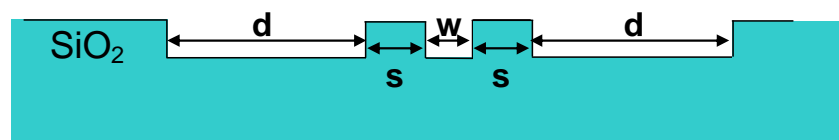


Figure C. 3 : Vue en coupe simplifiée des lignes des motifs EM50 à EM53 après la gravure. Ils sont composés d'une ligne sur laquelle on va pratiquer des mesures. Sa longueur vaut  $w$ . Cette ligne est encadrée par deux autres lignes de largeur  $d$  qui sont séparée de la ligne principale par une largeur  $s$  de  $\text{SiO}_2$  dans lequel on a fait les gravures.

Lignes EM	Numéro de motif	w	d	s
EM50	Motif 1	220 (50)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 2	280 (90)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 3	340 (150)	1000 (700)	400 (650)
EM51	Motif 1	320 (130)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 2	400 (200)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 3	480 (250)	1000 (700)	400 (650)
EM52	Motif 1	1000 (700)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 2	1200 (900)	1000 (700)	400 (650)
	Motif 3	1400 (1100)	1000 (700)	400 (650)
EM53	Motif 1	2300 (2000)	1000 (700)	700 (1000)
	Motif 2	2800 (2500)	1000 (700)	700 (1000)
	Motif 3	3300 (3000)	1000 (700)	700 (1000)

**Table C. 1 : Taille des différents motifs utilisés en nanomètres sur le réticule 1a00a. Les dimensions entre parenthèses sont des valeurs indicatives de ces dimensions après un dépôt de remplissage en SiO<sub>2</sub> de 200 nm par PECVD.**

Pour travailler avec des lignes plus étroites, on pratique un dépôt de SiO<sub>2</sub> par PECVD sur nos puces. Ce dépôt réduit aussi la largeur des deux lignes parallèles à lignes d'intérêt. Les dimensions indicatives que l'on obtient par un dépôt de 200 nm de SiO<sub>2</sub> sont données sur la Table C. 1. Dans la pratique, deux épaisseurs différentes sont déposées : 190 nm et 220 nm. Ce qui permet de doubler le nombre de largeur de lignes moyennes à étudier et de travailler avec 24 largeurs de lignes différentes. Pour chaque condition de traitement du cuivre, on utilise conjointement deux plaques de silicium ayant subi des dépôts de SiO<sub>2</sub> de remplissage différentes.

## C.2. Création de réseaux de lignes

Pour certaines analyses, la diffraction X par exemple, on a besoin d'un volume de cuivre conséquent. Sur ce volume, il faut que le cuivre soit mis en forme d'une façon identique. C'est pourquoi, on travaille avec des réseaux de lignes de largeur identique sur de grandes surfaces. Ces réseaux de lignes sont disponibles sur le réticule DRXSYN.

Ces lignes sont réalisées pour des analyses physico-chimiques, il n'est nul besoin de connexions électriques pour ces motifs.

Les réseaux de lignes sont produits sur des puces de  $21000\text{ }\mu\text{m}$  de côté. Ces puces sont produites sur des plaques de silicium de  $200\text{ mm}$ . Ce sont les réseaux w1, w2 et w3 sur la Figure C. 4. Ces réseaux présentent initialement une couverture métallique de  $50\%$ , *i.e.* il y a autant de métal que de diélectrique en vue de dessus. La largeur de ligne est différentes en fonction du motif : sur le réseau w1, la largeur de ligne vaut  $3\text{ }\mu\text{m}$ , sur le réseau w2, la largeur de ligne vaut  $300\text{ nm}$  et sur le réseau w3, la largeur de ligne est  $140\text{ nm}$ . Ces lignes sont réalisées avec un masque dur métallique en nitrure de titane (TiN). Cette étape permet de garantir des flancs de lignes les plus droits possible. Classiquement, cette couche est présente lors du dépôt électrochimique de cuivre est normalement retirée lors du polissage mécano-chimique. Ici, on pratique un remplissage partiel des lignes avec du  $\text{SiO}_2$  déposé par PECVD pour en réduire la largeur. Cette couche de TiN va rester enterrée dans le  $\text{SiO}_2$ .

Les lignes étant plus étroites que précédemment, l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  déposée pour affiner les lignes est moins importante. Ainsi, cette épaisseur vaut  $100\text{ nm}$ , les largeurs de lignes avant et après le remplissage partiel sont données sur la Table C. 2. Avec le dépôt de cette couche, la couverture métallique devient inférieure à  $50\%$ , la surface de  $\text{SiO}_2$  devient plus importante que la surface de cuivre dans les réseaux. L'empilement final est décrit par la Figure C. 5.

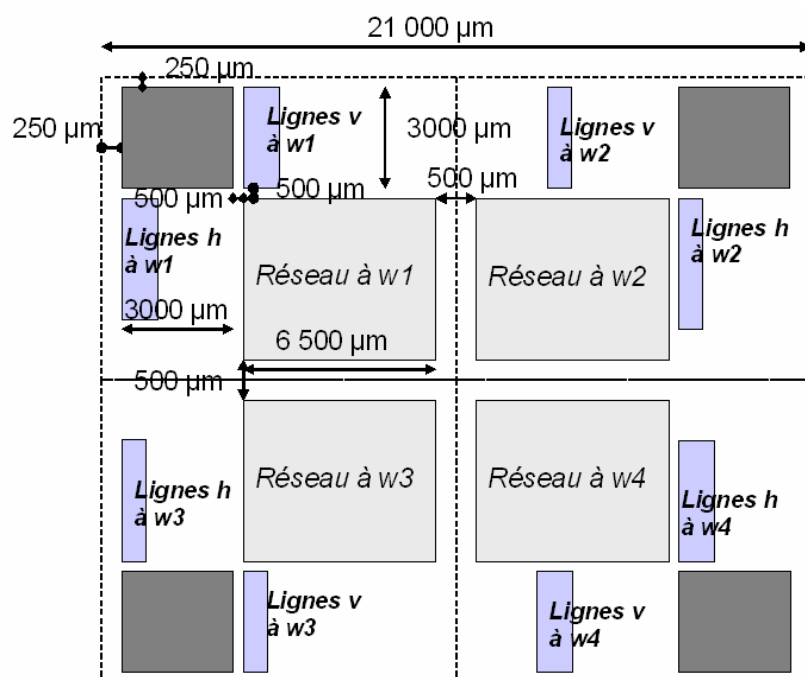


Figure C. 4 : Descriptif du réticule utilisé pour la production de réseau de lignes.

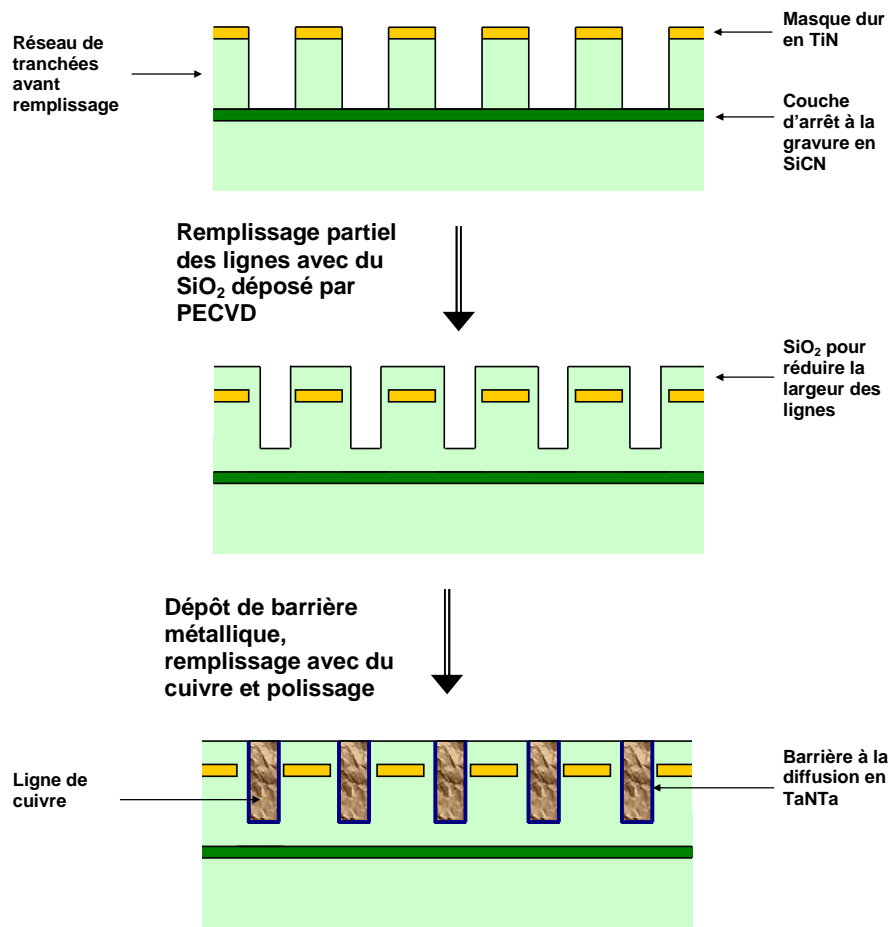


Figure C. 5 : Description des étapes de procédé spécifiques aux réseaux de lignes étroites. On dépose un masque dur métallique en TiN. Puis, la largeur de ligne est réduite par le dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Enfin, on pratique les dépôts des différentes couches métalliques et le polissage.

Motif	w	s
w1	3000 (2900)	3000 (3100)
w2	300 (250)	300 (350)
w3	140 (90)	140 (190)

Table C. 2 : Taille des différents motifs en nanomètre sur les réseaux w1, w2 et w3 du réseau DRXSYN. Les tailles des motifs après le remplissage partiel par du SiO<sub>2</sub> sont données entre parenthèses.





## ANNEXE D : Applications numériques de la limitation de la taille de grains

Comme il a été vu au chapitre 03, l'influence de la différence de dilatation thermique entre le cuivre et le substrat de silicium peut influencer la taille de grain finale. Nous allons voir ici quelques applications numériques de cette influence en considérant dans un premier temps que le mécanisme de relaxation de la contrainte induite est soit totalement élastique, puis en considérant que la relaxation se produit uniquement par la diffusion de lacunes. L'influence de ces mécanismes sur la cinétique de croissance de grain a été révélée par les équations (3.3) et (3.1) respectivement :

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b}{R_{GB}} - \Delta a^2 \frac{NkT}{c_{eq}} \left( \frac{1}{R_{GB0}} - \frac{1}{R_{GB}} \right) \frac{1}{R_{GB}} - \frac{\gamma_b}{R_{GB,\infty}} \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{dR_{GB}}{dt} = M \left( \frac{\gamma_b - \sigma_0 \Delta a - M_b \frac{\Delta a^2}{R_{GB,0}}}{R_{GB}} + M_b \left( \frac{\Delta a}{R_{GB}} \right)^2 - \frac{\gamma_b}{R_{GB,\infty}} \right) \quad (3.2)$$

Ces équations font intervenir des forces d'ancrage par le terme  $\frac{\gamma_b}{R_{GB,\infty}}$ , qui fait intervenir une taille de grains à saturation. Les effets liés à la contrainte vont moduler cette taille finale à saturation. On va calculer les tailles de grains à saturation obtenues avec ces deux mécanismes en fonction de constantes trouvées dans la littérature. Pour cela, on va regarder la taille de grain  $R_{GB}$  pour laquelle la vitesse de croissance de grain s'annule.

Valeurs numériques des variables pour les calculs sont les suivantes :

$$M = 120 \cdot 10^3 \text{ MPa}.$$

$$\gamma = 0,6 \text{ J.m}^{-2}.$$

$$N = 8920 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}.$$

On considère une ligne de 60 nm de large, donc :

$$R_{GB,0} = 30 \text{ nm}.$$

$$R_{GB,\infty} = 80 \text{ nm}.$$

Si on considère un recuit à 400° C :

$\sigma_0 = -400$  MPa pour du cuivre sur du silicium.

$c_{eq} = \exp(-3-(1,9*10^{-19})/kT)$  [1]. Dans notre cas,  $c_{eq} = 2,78*10^{-8}$ .

Concernant le volume en excès  $\Delta a$ , il existe deux valeurs :

$\Delta a = 10^{-10}$  m [2].

$\Delta a = 10^{-11}$  m [3].

Ainsi, il va exister quatre différentes déclinaisons de la taille de grain finale :

$R_{GB, \infty}$	$\Delta a = 10^{-10}$ m	$\Delta a = 10^{-11}$ m
Mécanisme élastique	85 nm	81 nm
Mécanisme lacunaire	30 nm	30 nm

[1] Th. Hehenkamp, W. Berger, J.-E. Kluin, Ch. Lüdecke, and J. Wolff, Equilibrium vacancy concentrations in copper investigated with the absolute technique, Physical Review B, Vol. 45, 1998, 1992.

[2] C.V. Thompson and R. Carel, Stress and grain growth in thin films, Journal of Mechanical Physics Solids, Vol. 44 (5), pp. 657-673, 1996.

[3] Y. Estrin, G. Gottstein, E. Rabkin, L.S. Shvindlerman, Grain growth in thin metallic films, Acta Materialia, Vol. 49, pp. 673-681, 2001.



## **Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques : application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique**

De part les hautes densités d'intégration atteintes dans les circuits intégrés avancés, les interconnexions ont un rôle de plus en plus important. Lorsque les dimensions critiques des interconnexions sont réduites en deçà des 100 nm, on observe une hausse de la résistivité du métal et une diminution de la durée de vie qui se traduisent par une perte de performance. Celle-ci est principalement due à la microstructure du métal dans ces milieux confinés. Cette thèse présente l'étude de la microstructure du cuivre dans les interconnexions. Pour cela, nous avons étudié les évolutions microstructurales de films minces, de lignes étroites et d'architectures damascènes. Nous avons identifié, quantifié et compris certains paramètres majeurs des évolutions microstructurales dans ces milieux confinés tels que la géométrie des lignes, les forces d'ancrage aux interfaces et les évolutions de mobilité des joints de grain. Nous avons ainsi pu proposer des solutions d'optimisation de la microstructure.

Mots clés : Croissance de grain, structure damascène, résistivité, microstructure, cuivre.

## **Copper microstructural control at nano scale: application to the resistivity reduction in integrated circuits interconnects**

In integrated circuits, interconnects have a role more and more important since the number components is increasing. When dimensions are of the order of tens of nanometres, metal resistivity increases and interconnects reliability decreases. These two phenomenons are partly due to metal microstructure in nano-scale lines. This study deals with the copper microstructure in interconnects. For that, microstructure evolution was studied in thin films, narrow lines and in the Damascene architecture. Relevant microstructure evolution parameters were identified, quantified and understand in these geometries, such as dimensions, pinning forces and grain boundary mobility evolution. Solutions are proposed to optimize microstructure.

Key words: Grain growth, Damascene integration, resistivity, microstructure, copper